

DAS ADSORPTIONSPAAR SILICAGEL-WASSERDAMPF

Anwendung als solares
Klimatisierungssystem

Noureddine Khelifa

Duss
München
1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DAS ADSORPTIONSPAAR SILICAGEL-WASSERDAMPF
Anwendung als solares Klimatisierungssystem

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Vorgelegt von
Noureddine Khelifa
aus Tunesien
München, den 20. Dezember 1984

1. Gutachter: Professor Dr. R. Sizmann
 2. Gutachter: Professor Dr. G. Ertl
- Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 1985

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. ZUSAMMENFASSUNG	6
1.1 Gleichgewichtsmessungen	6
1.2 Klimatisierungssystem	7
2. EINLEITUNG	9
3. ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN ADSORPTIV-ADSORBENS-PAARE	10
3.1 Untersuchte Adsorbentien	10
3.2 Verwendete Adsorptive	10
3.3 Silicagel	11
3.3.1 Struktur des Silicagels	11
3.3.2 Natur der Wechselwirkungen Silicagel-Adsorptiv	11
3.3.3 Technische Kenndaten des engporigen Silicagels	11
3.3.4 Thermische Stabilität der Trockenperlen N	14
3.3.5 Dampfdiffusion in den Trockenperlen N	14
3.3.5.1 Dampfdiffusion im Einzelkorn	16
3.3.5.2 Dampfdiffusion im Festbettadsorber	18
3.4 Molekularsieb 13X	18
3.4.1 Struktur des Molekularsiebes 13X	18
3.4.2 Natur der Wechselwirkungen Molekularsieb 13X-Adsorptiv	20
3.4.3 Technische Kenndaten des Molekularsiebes 13X	22
3.4.4 Thermische Stabilität des Molekularsiebes 13X	22
3.4.5 Dampfdiffusion in das Molekularsieb 13X	24
3.4.6 Thermische Stabilität des Adsorptives Methanol	24
4. ADSORPTIONSTHEORIEN	25
4.1 Theorie des Adsorptionspotentials	25
4.1.1 Polanyi-Adsorptionsmodell	26

4.1.2	Die Dubinin'sche charakteristische Kurve	28
4.1.2.1	Verschiedene Adsorberklassen nach Dubinin	28
4.1.2.2	Charakteristische Kurve für die Adsorption von Gasen an mikroporösen Adsorbentien	30
4.1.3	Dichte der adsorbierten Phase	31
4.1.3.1	Allgemeines Verfahren	31
4.1.3.2	Verfahren nach Dubinin	31
4.1.4	Umformung der Dubinin'schen Gleichung	32
4.1.5	Bestimmung des Affinitätskoeffizienten k , des Exponenten n und des Porenvolumens W_0	32
4.1.5.1	Allgemeines Verfahren	32
4.1.5.2	Dubinin'sches Verfahren	33
4.1.6	Temperaturabhängigkeit der maximalen Beladung	34
4.1.7	Die Adsorptionsenthalpie nach Dubinin	34
4.1.8	Die Adsorptionsentropie nach Dubinin	36
5.	MESSUNGEN DER GLEICHGEWICHTSKURVEN	38
5.1	Adsorptionsisothermen und Isobaren	38
5.2	Meßverfahren	39
5.2.1	Messung der Adsorbenstemperatur	39
5.2.2	Messung des Adsorptivpartialdruckes	41
5.2.3	Messung der adsorbierten Menge	41
5.2.4	Meßablauf	43
6.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	44
6.1	Adsorptionsisobaren und -isothermen	44
6.2	Wahl der Adsorptiv-Adsorbens-Paare für den Einsatz in solaren Klimaanlage	52
6.3	Vergleich der Meßergebnisse mit Daten aus der Literatur	52
6.4	Beschreibung der Adsorptionsisothermen durch die Dubinin'sche Gleichung	54

6.5	Bestimmung der differentiellen Adsorptionseenthalpie über die Clausius-Clapeyron-Gleichung	69
6.6	Integrale Adsorptionseenthalpien	90
6.7	Bestimmung der Adsorptionseenthalpie und -entropie nach Dubinin	97
6.7.1	Diffentielle Adsorptionseenthalpie	97
6.7.2	Integrale Adsorptionseenthalpie von Wasserdampf an Trockenperlen N	100
6.7.3	Differentielle Adsorptionseentropie	100
7.	DAS KLIMATISIERUNGSSYSTEM SILICAGEL-WASSERDAMPF-LUFT	104
7.1	Ziel der Raumklimatisierung	104
7.2	Möglichkeiten zur solaren Klimatisierung im Nieder-temperaturbereich	106
7.3	Vorteile des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems	111
7.4	Funktionsprinzip des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems	112
7.5	Kreisprozeß des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems im Isosterendiagramm	114
7.6	Zustandsdiagramm des Systems Silicagel-Wasserdampf-Luft	114
7.7	Erzeugung trockener Luft durch Adsorption	114
7.7.1	Isotherme Entfeuchtung der Luft	114
7.7.2	Klimatisierungssystem mit Wanderbettreaktor	123
7.8	Luftkühlung durch Verdunstung von Wasser	128
7.9	Rolle des Wärmeübertragers E2	128
7.10	Regenerierung des Adsorbens	130
7.11	Die Leistungszahl des Klimatisierungssystems	136
7.11.1	Die thermische Leistungszahl $(COP)_{th}$	136
7.11.1.1	Definition	136
7.11.1.2	Ermittlung der aufgewendeten Wärme	138
7.11.1.3	Ermittlung der abgeführten Wärme	139

7.11.1.4	Ermittlung der thermischen COP	140
7.11.2	Die solare Leistungszahl (COP) _s	140
7.12	Vergleich der solaren COP der LiBr-Maschine und des Silicagel -Wasserdampf-Luft-Systems	142
7.13	Spezifische Kühlkapazität des Silicagels	142
7.14	Temperatur der abgekühlten Luft und relative Feuchte im Kühlraum	148
7.15	Klimatisierung eines 400 m ³ -Einfamilienhauses	148
7.15.1	Erforderliche Silicagelmenge	148
7.15.2	Erforderliche Menge an kalter Luft	150
7.16	Ermittlung der Druckverluste in einer Silicagel-Schüttung	150
7.17	Hilfsenergien	154
7.17.1	Hilfsenergie für die Gebläse	154
7.17.2	Hilfsenergie für die Wasserpumpe	155
7.17.3	Hilfsenergie für den Pellet-Transport	155
7.18	Nachteile des Klimatisierungssystems	156
8.	EINSATZ DES MOLEKULARSIEBES 13X ZUR KLIMATISIERUNG	157
9.	DAS METHANOL-MOLEKULARSIEB 13X-SYSTEM	164
9.1	Einsatz des Methanol-Molekularsieb 13X-Paares zur Kühlung	164
9.2	Einsatz des Methanol-Molekularsieb 13X-Paares in Heizprozessen	166
10.	ANHANG	169
10.1	Gleichgewichtskurven aus der Literatur für die Paare: Wasserdampf-Trockenperlen N und Wasserdampf-Molekularsieb 13X	169
10.2	Physikalische Daten des Methanols	169
10.3	Physikalische Daten des Wassers	175
10.4	Technische Daten zur Versuchsanlage	177

10.4.1	Adsorptionsreaktor	177
10.4.2	Desorptionsreaktor	178
10.5	Berechnung des COP einer mit Solarzellen angetriebenen Kompressionskältemaschine	180
10.5.1	Mögliche Darstellungen des Gesamtsystems	180
10.5.2	Idealer thermischer COP einer Kompressionskältemaschine	180
10.5.3	Reale Leistungszahl der Kompressionskältemaschine	182
10.5.4.	Solarer COP des Gesamtsystems	182
10.6	Berechnung des COP eines mit Solarzellen angetriebenen thermoelektrischen Moduls	183
10.6.1	Maximaler COP des Peltier-Moduls	183
10.6.2	Maximaler solarer COP des Gesamtsystems	183
10.7	Berechnung des solaren COP des Systems: Solarkollektor-Wärmekraftmaschine-Kompressionskältemaschine	185
10.7.1	Idealer thermischer COP des Systems: Wärmekraftmaschine-Kompressionskältemaschine	185
10.7.2	Realer thermischer COP des Systems	185
10.7.3	Solarer COP des Gesamtsystems	187
10.8	Berechnung des COP einer solar angetriebenen Absorptionskältemaschine	189
10.8.1	Maximaler thermischer COP einer Absorptionskältemaschine	189
10.8.2	Realer thermischer COP einer Absorptionskältemaschine	189
10.8.3	Solarer COP des Systems: Solarkollektor-Absorptionskältemaschine	190
10.9	Wichtige Begriffe	192
10.10	Verwendete Symbole	193
11.	LITERATURVERZEICHNIS	194

1. ZUSAMMENFASSUNG

1.1 Gleichgewichtsmessungen

In dem ersten Teil dieser Arbeit wird die Adsorption von Wasserdampf und Methanol am Silicagel, zeolithhaltigen Silicagel und am Molekularsieb 13X untersucht.

Die gewählten Adsorbentien haben die Eigenschaft, Wasserdampf oder Methanol mit hoher Kapazität zu adsorbieren. Die Abhängigkeit der Beladung von Temperatur und Dampfpartialdruck wurde experimentell ermittelt.

Die mit der Adsorption von Methanol- oder Wasserdampf verbundenen differentiellen und integralen Adsorptionsenthalpien sind aus den gemessenen Isosteren als Funktion von der Beladung bestimmt worden.

Die Dubinin'sche Verteilung wurde den gemessenen Gleichgewichtskurven angepaßt. Diese Gleichung liefert die maximale Adsorptionskapazität der untersuchten Adsorbentien, sowie ihre charakteristischen Größen.

Die aus der Dubinin'schen Verteilung gewonnene Beziehung für die differentielle Adsorptionsenthalpie hat Unzulänglichkeiten. Sie

divergiert, wenn der Exponent verschieden von 1 ist und die Beladung C gegen ihren maximalen Wert geht.

Die Entropiedifferenz zwischen der adsorbierten und flüssigen Phase wurde für das Paar Silicagel-Wasserdampf ermittelt. Sie erreicht einen maximalen Wert am Anfang der Adsorption und geht gegen Null, wenn das Adsorbens stark beladen wird.

Der Einfluß von Wasserdampf und Temperatur auf die Stabilität von Silicagel und Molekularsieb 13X wurde untersucht. Letztere sind stabil für kleine Wasserdampfdrücke und niedrige Temperaturen.

Verschiedene Adsorbens-Wasserdampf-Paare wurden verglichen. Es zeigte sich, daß bei Temperaturen unter 100 °C das Silicagel die höchste Beladungsbreite besitzt.

1.2 Klimatisierungssystem

Ein solar zu betreibendes Klimatisierungssystem, das das Silicagel als Adsorbens und die Umgebungsluft als Gasträger für Wasserdampf und Kälte benutzt, wurde gebaut. Die wesentlichen Phasen wie Regenerieren des Adsorbens, isotherme Adsorption oder Entfeuchtung der Luft bei verschiedenen Luftfeuchten und Temperaturen, sowie Kühlung der Luft durch Verdunstung von Wasser wurden untersucht.

Zur Beurteilung des Systems wurden die thermischen und solaren Leistungszahlen - $(COP)_{th}$ bzw. $(COP)_s$ - als Funktion der Desorptionstemperatur ermittelt. Die Letztgenannten erreichen Zahlenwerte bis 0,35.

Der Einfluß der Sonneneinstrahlung auf den solaren COP wurde näher betrachtet. Der COP nimmt stark ab, wenn die solare Einstrahlung unter 500 W/m^2 liegt.

Im Vergleich des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Systems mit einer LiBr-Kühlmaschine wurde gefunden, daß die Letztere eine höhere Desorptionstemperatur benötigt, um den gleichen solaren COP zu erreichen. Es wurde weiter festgestellt, daß die Adsorptionsmaschine an Speichersubstanz mindestens das 8-fache der Betriebsfüllung erfordert, falls sie für den Nachtbetrieb eingesetzt werden soll.

Um den Fremdenenergieanteil der Gebläse abschätzen zu können, wurden die Druckverluste in Adsorberschüttungen bei unterschiedlichen Pelletgrößen, Schütthöhen und Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. Die Hilfsenergie für das Gebläse beträgt jeweils für den De- und Adsorptionsvorgang etwa 6 % der maximalen Kühlleistung. Für Wasserpumpe und pneumatische Beförderung ist sie vernachlässigbar.

Die Verwendung von Molekularsieb 13X als Adsorbens vereinfacht das Klimatisierungssystem. Die pneumatische Beförderung wird unnötig und die Verwendung von hohlzylinderförmigen Schüttkörpern wird möglich, was die Hilfsenergien sehr stark reduziert. Um mit Silicagel vergleichbare Kühlleistungen zu erzielen, sind beim Molekularsieb 13X jedoch Reaktivierungstemperaturen bis zu 130 °C erforderlich.

Abschließend wird die Brauchbarkeit vom Molekularsieb 13X-Methanol-Paar für die Kühlung sowie für Erzeugung von Temperaturen um 300 °C diskutiert.

2. EINLEITUNG

Das gegenwärtig angebotene System zur solaren Klimatisierung ist in erster Linie die kontinuierliche LiBr-Absorptionsmaschine. Sie bezieht ihre Antriebsenergie aus der Wärme, die von Solarkollektoren geliefert wird. Für eine gute Kälteleistungszahl benötigt sie hohe Antriebstemperaturen. Auf der warmen Seite ist ein großer Speicher erforderlich, falls der Nachtbedarf an Kälte gedeckt werden muß.

Einfacher erscheinen die Adsorptionssysteme. Diese können nicht nur Kälte erzeugen, sondern auch gleichzeitig Wärme speichern. Probleme, wie die Aggressivität oder Auskristallisieren der binären Mischung LiBr-H₂O treten nicht mehr auf.

Vorteilhaft sind die offenen Adsorptionssysteme. Sie sind drucklos und benötigen für die Speicherung der zu adsorbierenden Flüssigkeit kein zusätzliches Reservoir, wodurch sich ihre Energiedichten erhöhen. Das Adsorptiv kann der Luft entzogen oder abgeführt werden. In dieser Arbeit wird nachgewiesen, daß das Silicagel als Adsorber für Wasserdampf für die solare Klimatisierung in besonderer Weise geeignet ist.

3. ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN ADSORPTIV-ADSORBENS-PAARE

3.1 Untersuchte Adsorbentien

Bei den untersuchten Stoffen handelt es sich um handelsübliche Adsorbentien und um ein neues Produkt (KC-BR 1787/1), dessen Adsorptionseigenschaften später diskutiert werden. Die Erstgenannten sind so ausgewählt, daß sie hohe Adsorptionskapazität sowie starke Affinität zu den Adsorptiven zeigen und in der Desorption eine möglichst niedrige Restbeladung bei Temperaturen haben, die im solaren Niedertemperaturbereich liegen.

3.2 Verwendete Adsorptive

Für ein offenes Klimatisierungssystem kommt als Adsorptiv⁽¹⁾ nur Wasserdampf in Frage. Für Kühlung mit geschlossenen Systemen wurde versuchsweise Methanol verwendet. Dieses hat hohe Partialdrücke auch bei Temperaturen unter 0°C (Abb. 10.4) sowie einen tiefen Gefrierpunkt (- 97,6 °C).

(1) siehe Seite 192

3.3 Silicagel

3.3.1 Struktur des Silicagels

Silicagel ist eine amorphe Substanz, aufgebaut aus einer dreidimensionalen vernetzten Packung von nicht porösen und sphärischen Polykieselsäureteilchen (Abb. 3.1) /1/, /2/. Diese Teilchen, die sich in der Anzahl der aneinandergeketteten Orthokieselsäuremolekülen ($\text{Si}(\text{OH})_4$) und damit in ihrer Größe unterscheiden, haben Silanolgruppen (OH-Gruppen) an ihrer Oberfläche. Durch Verknüpfung der Polykieselsäureteilchen über Sauerstoffatomen entstehen Poren, deren Weite und Volumenverteilung von der Größe der Teilchen und ihrer Packungsdichte abhängen /1/, /2/. Die entstandenen Poren besitzen eine große aktive Oberfläche, die die Fähigkeit hat, Stoffe adsorptiv zu binden.

3.3.2 Natur der Wechselwirkungen Silicagel-Adsorptiv

Die an der inneren und äußeren Silicageloberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen binden Dipolmoleküle (wie Wasser oder Methanolmoleküle) über Wasserstoffbrücken zu einer monomolekularen Bedeckungsschicht (Chemisorption) (Abb. 3.2). Darauf können sich im Laufe des Adsorptionsvorgangs durch van der Waals'sche Kräfte weitere Molekülschichten bilden (Physisorption) /2/. Es findet also auf der aktiven Oberfläche eine Kondensation des Gases statt.

3.3.3 Technische Kenndaten des engporigen Silicagels

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Adsorptionsmittels in verfahrenstechnischer Hinsicht ist unter anderem die Kenntnis der Eigenschaften des Stoffes wichtig. In Tabelle 3.1 sind die Kennwerte von Trockenperlen N aufgeführt.

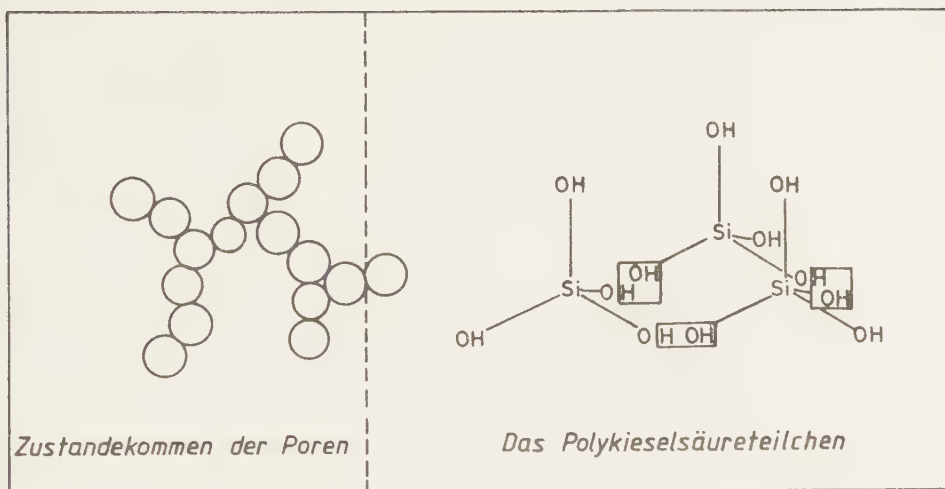


Abb.3.1 - Aufbau des Silicagels.

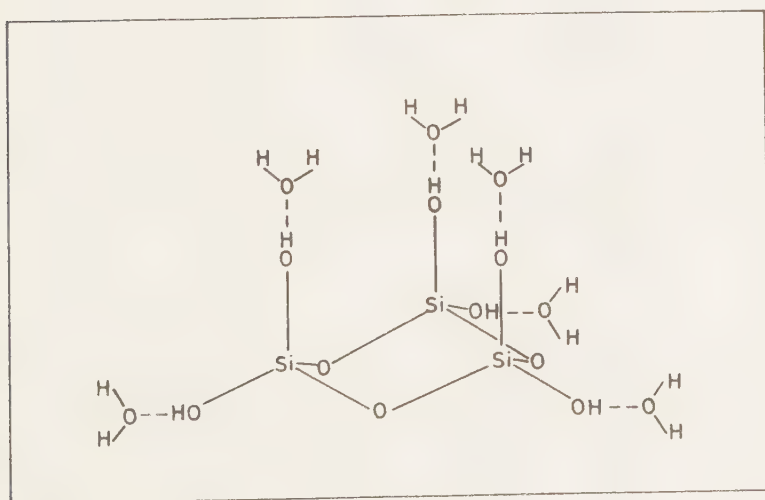


Abb.3.2 - Chemisorption der Wassermoleküle an der Silicageloberfläche.

Stoff	chemische Zusammen- setzung	geom. Form Durchmesser $d_n \cdot 10^{-3} [m]$	Raumgewicht (scheinb. Dichte) $\rho_s [kg/m^3]$	Dichte (wahre Dichte) $\rho_w [kg/m^3]$	spezifische Wärmekap. $c [kJ/kgK]$	Wärmeleit- fähigkeit $\lambda [W/mK]$	innere Oberfläche $\sigma [m^2/g]$	Porosität $\epsilon = 1 - \rho_s/\rho_w$ [%]	Schüttdichte $[kg/m^3]$	Härte	mittlerer Porenradius $r \cdot 10^{-10} [m]$
engporiges Silicagel (Trocken- perlen N Kali-Chemie)	97% SiO_2 3% Al_2O_3	Kugel 4 - 6	1090 13-41	2200 151	1,05	0,2 151	515 13-41	50 13-41	630	—	13,5 161

Tab. 3.1 - Zusammensetzung und charakteristische Größen der Trockenperlen N
(Die Angaben beziehen sich auf den trockenen Stoff)

3.3.4 Thermische Stabilität der Trockenperlen N

Die Trockenperlen N können mit warmer Umgebungsluft, deren Temperatur unter 250 °C liegt, erhitzt werden, ohne daß sich ihre Struktur ändert /6/.

Wird der Adsorptions-Desorptionszyklus mehrmals wiederholt, so macht sich eine Alterung bemerkbar. Die Ursache ist eine Art Rekristallisation mit Verminderung der spezifischen Oberfläche, die zur Verringerung der Beladung oder Adsorptionsgeschwindigkeit führt /7/, /8/, /9/, /10/. Diese Alterung ist temperaturabhängig und nimmt mit der Zahl der durchlaufenen Adsorptions-Desorptions-Zyklen zu. Untersuchungsergebnisse aus der Literatur /8/, /10/ zeigen, daß die maximale Beladung der Trockenperlen N nach 500 Desorptionsphasen bei einer Temperatur von 150 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von $1,2 \cdot 10^{-5}$ hPa um 30 % und die spezifische Oberfläche um 25 % abnehmen (Abb. 3.3). Bei Temperaturen unter 100 °C konnten keine Veränderungen des Adsorbens festgestellt werden (Abb. 3.4).

Hohe Feuchtigkeit bis zu einem Taupunkt von 36 °C, bei 40 °C Temperatur, zeigte keine negative Wirkung auf das Adsorbens.

Daraus läßt sich schließen, daß die Trockenperlen N stabil bleiben, wenn sie nur mit üblicher Umgebungsfeuchte in Kontakt gebracht werden und wenn die Desorptionstemperaturen im solaren Niedertemperaturbereich unter 100 °C liegen.

3.3.5 Dampfdiffusion in den Trockenperlen N

Ist das regenerierte Adsorbens feuchter Luft ausgesetzt, so wird der Wasserdampf aus der Luft an die Oberfläche des Adsorbens herangeführt und von dort durch Diffusion in das Innere transportiert. Die für diese Übertragung benötigte Zeit ist für eine Adsorptionsklimanlage von großer Bedeutung.

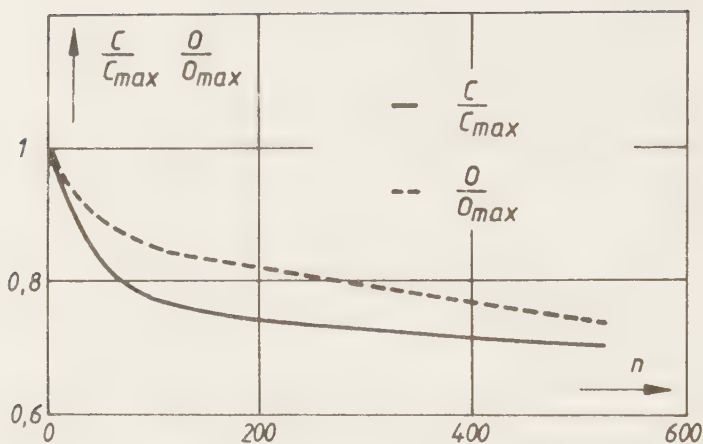


Abb. 3.3 – Einfluß der Zyklenzahl auf die maximale Beladung bei 40 °C und auf die spezifische Oberfläche bei einer Desorptionstemperatur von 150 °C mit 0% relativen Feuchte.

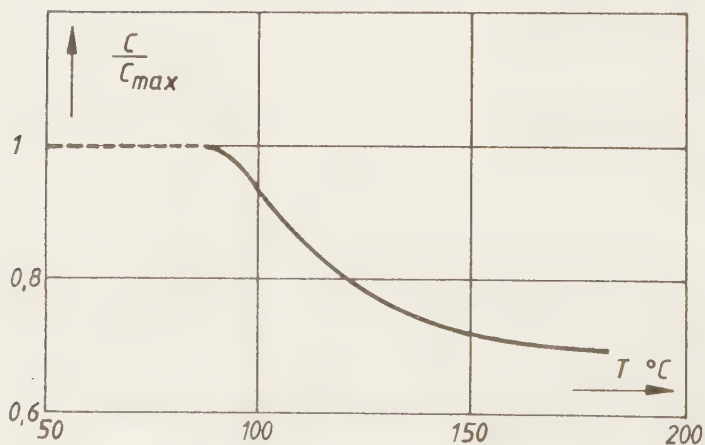


Abb. 3.4 – Einfluß der Desorptionstemperatur auf die maximale Beladung bei 40 °C nach 500 Zyklen.

3.3.5.1 Dampfdiffusion im Einzelkorn

Die Diffusion von Gasen im kugelförmigen Adsorbenskorn war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen /10/ - /17/, /3/. Zur Beschreibung dieses Transportvorgangs wurde das zweite Fick'sche Diffusionsgesetz mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten benutzt. Jokisch /3/ zeigte in Abb. 3.5 die Ungültigkeit dieses Ansatzes und beschrieb die Transportvorgänge im Einzelkorn durch eine Gleichung, die zu Folgendem führte:

- Bei niedriger Feuchte läuft der Stofftransport in Trockenperlen N mit konstantem Diffusionskoeffizienten ab
- Bei höherer Feuchte ist der Diffusionskoeffizient beladungsabhängig.

Bei einer Temperatur von 25 °C und einer relativen Feuchte kleiner als 38 %, erhielt Jokisch für die Trockenperlen N den Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff} 0,5}^{(2)} = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei höherer Feuchte (38-100 %) ändert sich $D_{\text{eff} 0,5}$ von $1,27 \cdot 10^{-6}$ bis $4,25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Im Bereich niedriger Feuchte ($D_{\text{eff}} = \text{Konst}$) ist die Diffusionszeit gegeben durch:

$$t = \frac{R^2}{\pi D_{\text{eff}}} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} X}\right)^2$$

Für Kornradius $R = 0,2 \text{ cm}$ und Sättigungsgrad $X = 0,5$ ergibt sich damit für die Trockenperlen N eine Diffusionszeit von 16 Minuten.

(2) siehe Seite 192

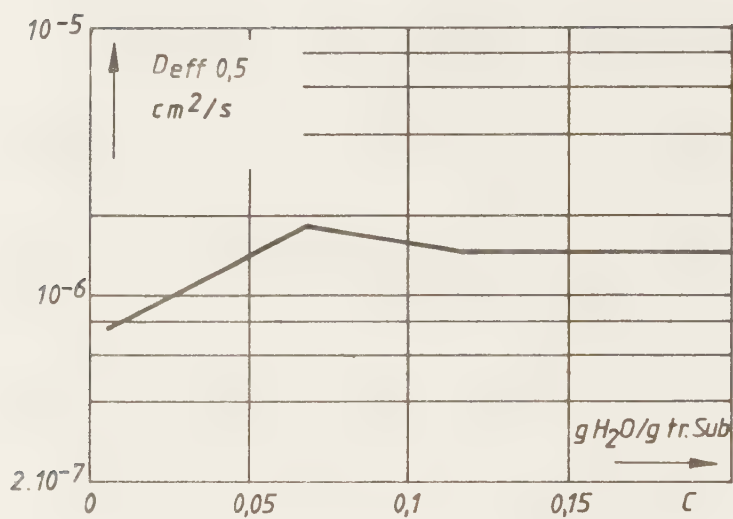


Abb. 3.5 - Beladungsabhängigkeit von $D_{\text{eff } 0,5}$ bei Trockenperlen N

3.3.5.2 Dampfdiffusion im Festbettadsorber

Für die Berechnung der Adsorptions- und Desorptionsverläufe in einer Silicagelschüttung verwendete Uhlmann /15/ einen konstanten Diffusionskoeffizienten, dessen Zahlenwert dem oben angegebenen nahe liegt. Die gerechneten Kurven unter Variation der Gastemperatur, Luftfeuchtigkeit, Strömungsgeschwindigkeit sowie Korngröße, zeigen trotzdem mit den gemessenen gute Übereinstimmung.

Damaso /17/ befaßte sich mit den Transportvorgängen in einem isothermen Adsorberbett. Er betrachtete in seinem Berechnungsmodell den Bereich niedriger Feuchte ($D_{\text{eff}} = \text{konst}$). Die von ihm gemessenen Kurven lassen sich mit nur geringer Abweichung durch die verwendete Theorie erklären.

3.4 Molekularsieb 13X

3.4.1 Struktur des Molekularsiebes 13 X

Die Molekularsiebe 13X gehören zur Gruppe der Aluminosilikate. Ihre Struktur entspricht der des natürlichen Zeoliths Faujasit.

Die Grundbausteine des Gitters sind (SiO_4) und (AlO_4) -Tetraeder, die miteinander durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind, um die Sodalitheinheit zu bilden (Abb. 3.6). Dieser Kubooktaeder enthält einen kleinen Hohlraum (β -Käfig), dessen Innen- und Eingangsdurchmesser 0,66 nm bzw. 0,22 nm sind /18/. Acht untereinander über sechsgliedrige Ringe aus Sauerstoffatomen verbundene Sodalitheinheiten bilden die Elementarzelle (Abb. 3.7). Ihre allgemeine Zusammensetzung ist /19/:



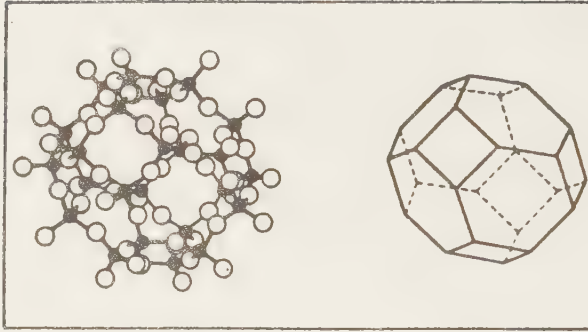


Abb.3.6- Die Sodalitheinheit (Kubooktaeder) / 22 /.

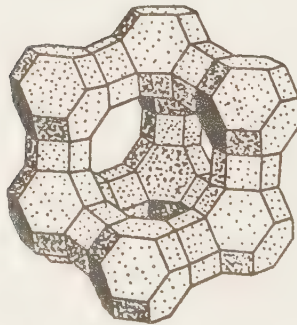


Abb.3.7- Die Elementarzelle des Molekularsiebes 13X / 23 /.

Durch Verknüpfung von Elementarzellen entstehen Hohlräume (α -Gitter), die sich durch den ganzen Molekularsieb-Kristall erstrecken. Diese großen Hohlräume haben eine Porenöffnung von 1 nm und ein Volumen von $0,299 \text{ cm}^3/\text{g}$ /20/, /21/ und bilden mit den kleinen Hohlräumen im Kubooktaeder ein Gesamtvolumen von $0,356 \text{ cm}^3/\text{g}$ /20/, /21/.

Der Ersatz von Siliziumionen Si^{4+} durch Aluminiumionen Al^{3+} während der Synthese führt zu negativen Überschußladungen, die durch Einbau von Natriumionen Na^+ kompensiert werden. Die Na^+ -Ionen tragen nicht zum Gerüstaufbau bei und können deswegen leicht gegen andere Ionen ausgetauscht werden /25/. Die Positionen der Kationen im Gitter sind in Abbildung 3.8 definiert. In /26/ wurde in einem trockenen Monokristall eine zusätzliche Position innerhalb des Kubooktaeders gefunden. In einem feuchten Kristall ist dagegen ein Teil der Ionen nicht lokalisiert.

Infrarot-Messungen verschiedener Adsorpte⁽³⁾ im Molekularsieb 13X sind konsistent mit der Annahme, daß bei hoher Beladung das Adsorpt eine flüssige Phase bildet /27/.

3.4.2 Natur der Wechselwirkungen Molekularsieb 13X-Adsorptiv

Die Molekularsiebe adsorbieren Gase durch elektrostatische Kräfte. Die Na^+ -Ionen im Kristallgitter verursachen ein elektrostatisches Feld, womit polare Moleküle gebunden werden (Abb. 3.9). Beim nicht-polaren Molekül kann unter Einfluß dieses Feldes ein Dipolmoment induziert werden, so daß es adsorbiert werden kann. Für die Anlagerung weiterer Moleküle sind die Dispersionskräfte verantwortlich. Näheres über die verschiedenen Wechselwirkungen ist in /28/, /29/, /30/ zu finden.

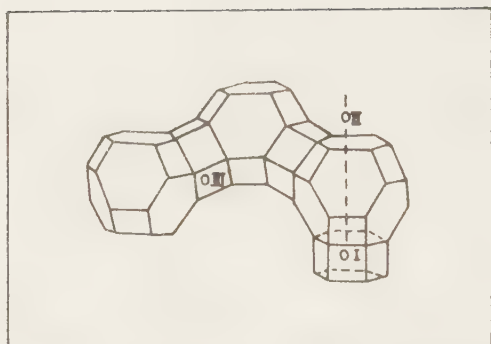


Abb. 3.8 - Die Hauptpositionen der Na^+ -Ionen im Molekularsieb 13X : Position I liegt innerhalb des hexagonalen Prismas, Position II vor dem Sechsringfenster und Position III in der Nähe des Vierlings innerhalb des großen Hohlraumes / 24 /.

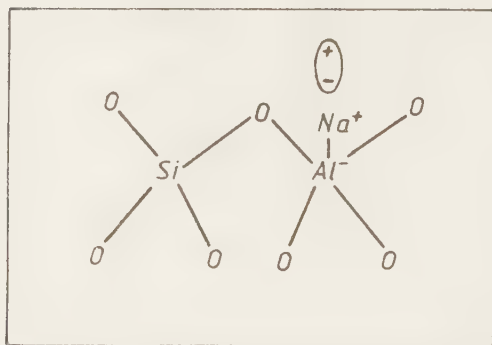


Abb. 3.9 - Bindung eines Moleküls durch die Na^+ -Ionen im Molekularsieb 13X.

3.4.3 Technische Kenndaten des Molekularsiebes 13X

Das Molekularsieb 13X ist im Handel in verschiedenen Formen erhältlich:

- In Form von weißem Pulver
- In Form von Pellets oder Stangen, die bis etwa 20 % von ihrem Gewicht an inertem Bindemittel enthalten
- In Form von Pellets, deren Bindemittel durch ein spezielles Verfahren nach dem Granulieren in Zeolith A umgewandelt worden ist.

Die untersuchten Proben gehören zu den letzten Formen. Ihre technischen Kenndaten sind in Tab. 3.2 angegeben.

3.4.4 Thermische Stabilität des Molekularsiebes 13X

Das Molekularsieb 13X ist temperaturbeständig bis 600 °C. Erst bei höheren Temperaturen treten irreversible Veränderungen in seiner Kristallstruktur auf /29/, /33/. Rund 100 Adsorptionszyklen mit Wasserdampf gesättigter Luft bei der Temperatur 75 °C zeigten keine Verringerung in der Beladungskapazität des Adsorbens. Jedoch führte das Feuchthalten des Molekularsiebes (200 g) bei hoher Temperatur $T = 220\text{ °C}$, hohem Wasserdampfpartialdruck 473 hPa (Taupunkt 80 °C) und einer Strömungsgeschwindigkeit der Luft von 0,14 m/s nach 240 Stunden zu einer Verschlechterung um 33 % der Adsorptionskapazität.

Es sieht so aus, als hätte das Wasser bei der Umwandlung der Kristallstruktur eine katalytische Wirkung. Eine merkliche Alterung des Molekularsiebes 13X findet also bei hoher Temperatur und nur bei hoher Feuchtigkeit statt.

Stoff	Durchmesser der Pellets $d \times 10^{-3} [m]$	Dichte $\rho_w [kg/m^3]$	spezifische Wärmekapa- zität $c [kJ/kgK]$	Wärmeleit- fähigkeit $\lambda [W/mK]$	innere Oberfläche $\sigma [m^2/g]$	Schütt- dichte $[kg/m^3]$
bindemittelfreies Molekularsieb 13 X (Bayer - Leverkusen)	1 - 4	1530	0,8 - 1	0,1 - 0,6	500 - 1000	800
tonhaltiges Molekularsieb 13 X (Merck)	2	1530 /31/	0,8 - 1	0,1 - 0,6 /32/	500 - 1000 /31/	800

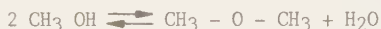
Tab.3.2- Charakteristische Größen der Molekularsiebe 13 X

3.4.5 Dampfdiffusion in das Molekularsieb 13X

Nach den experimentellen Untersuchungen von Jokisch /3/ über die Adsorption von Wasserdampf am Molekularsieb 13X ist der Diffusionskoeffizient beladungsabhängig. D_{eff} 0,5 änderte sich hier über den Beladungsbereich von $9,86 \cdot 10^{-7}$ bis $2,74 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.4.6 Thermische Stabilität des Adsorptivs Methanol

Die Stabilität von Methanol bei Temperaturen von 150 und 200 °C ist in /34/ untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß 1 % bzw. 2 % von der ursprünglichen Methanolmenge in Dimethyläther und Wasser gemäß der Reaktion :



umgesetzt wurden. Andere Reaktionsprodukte waren nicht nachweisbar. Methanol ist also im solaren Niedertemperaturbereich relativ stabil und kann als Adsorptiv in Kühlsystemen benutzt werden.

4. ADSORPTIONSTHEORIEN

Zur physikalischen Beschreibung von Isothermen oder Isobaren eines Adsorptiv-Adsorbens-Paares sind zahlreiche Adsorptionstheorien entstanden. Sie lassen sich nach zwei Gesichtspunkten einteilen:

- Kinetische Adsorptionsmodelle. Sie liefern oft nur einzelne Isothermen. Diese müssen jeweils mit empirisch bestimmten Konstanten festgelegt werden. Beispiele sind die BET- und Langmuir-Gleichungen.
- Adsorptionsmodelle auf der Grundlage eines Adsorptionspotentials (Potentialtheorie). Diese Modelle verzichten auf molekulare Betrachtungen. Sie haben sich in vielen Fällen bewährt /35/, /36/. Hier sollen sie zur Diskussion und zur analytischen Beschreibung der Meßergebnisse verwendet werden.

4.1 Theorie des Adsorptionspotentials

Die erste Arbeit zur Potentialtheorie wurde Anfang dieses Jahrhunderts von Polanyi in "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft" veröffentlicht; Dubinin /35/, /36/, Cohen /37/, /39/ und Kisarow /40/ haben diese Adsorptionstheorie erweitert.

4.1.1 Polanyi-Adsorptionsmodell

Das Polanyi-Modell gliedert sich in drei Punkte /41/, /42/, /43/:

- Infolge der Anziehungskräfte, die vom Adsorbens ausgehen, existiert ein Kraftfeld, das Moleküle aus der Gasphase an die Oberfläche binden kann. Die Räume, die inner- und außerhalb der Wirkungssphäre der Adsorptionskräfte liegen, werden Adsorptionsraum bzw. freier Raum genannt (Abb. 4.1).
- An jeder Stelle des Adsorptionsraumes ist ein Adsorptionspotential definiert. Es ist gleich der durch die Adsorptionskräfte geleisteten isothermen Kompressionsarbeit eines Moles Dampf vom Dampfdruck P_s der reinen flüssigen Phase aus dem freien Raum auf den Gleichgewichtsdruck P der adsorbierten Phase an der betreffenden Stelle im Adsorptionsraum:

$$\epsilon = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (4-1)$$

Die Grenzfläche zwischen Adsorptionsraum und freiem Raum hat nach dieser Definition das Adsorptionspotential null.

- Das Potential aus den Adsorptionskräften ist nur vom Abstand der adsorbierten Moleküle von der Adsorbensoberfläche und damit vom bereits adsorbierten Volumen abhängig, aber nicht von der Temperatur. Deswegen gilt für gleiche adsorbierte Volumina :

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_v = 0 \quad (4-2)$$

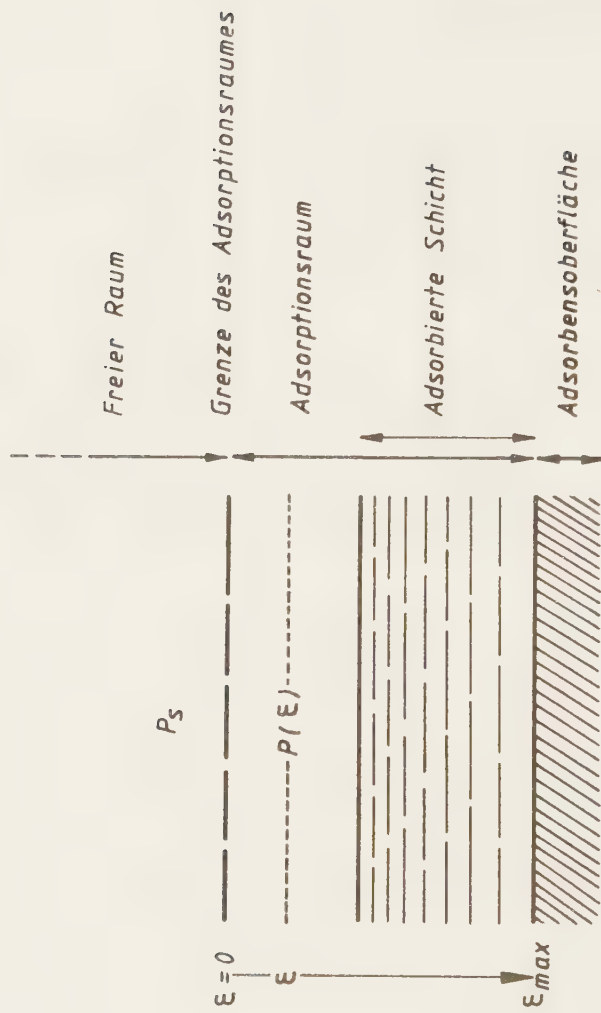


Abb. 4.1 - Das Polányi - Adsorptionsmodell.

Die temperaturunabhängige Funktion $\epsilon = f(v)$ wird charakteristische Kurve genannt.

Die Gleichung $\epsilon = RT \ln P_s/P$ beschreibt die Abhängigkeit des Potentials vom Druck, Temperatur und über P vom adsorbierten Volumen. Allerdings ist die Form der Funktion $\epsilon = f(v)$ noch offen.

4.1.2 Die Dubinin'sche charakteristische Kurve

4.1.2.1 Verschiedene Adsorberklassen nach Dubinin

Auf der Grundlage einer Analyse von Adsorptions- und Kapillarescheinungen, die in den Poren von Adsorbentien auftreten, teilt Dubinin die Adsorbentien in drei Gruppen ein /44/, /45/, /35/ :

- Adsorbentien mit Makroporen ($\bar{d}_p > 200$ nm) und geringer spezifischer Oberfläche ($s < 200$ m²/g). Bei der Adsorption bildet sich zunächst eine monomolekulare Adsorptionsschicht und erst bei relativen Drücken P/P_s , die nahe 1 liegen, kommt es zur Bildung einer polymolekularen Adsorptionsschicht (Kondensation). Die Abbildung 4.2 c /1/ zeigt die Isotherme eines Adsorbens mit Makroporen.
- Adsorbentien mit Übergangsporen ($3 < \bar{d}_p < 200$ nm). Darin findet eine Kondensation des Adsorptives bereits bei deutlich geringeren relativen Drücken statt (Abb. 4.2 b).
- Adsorbentien mit Mikroporen ($0,2 < \bar{d}_p < 3$ nm), die mit der Dimension der zu adsorbierenden Moleküle vergleichbar sind. Bei den Mikroporen wird das Adsorptionskraftfeld im gesamten Porenvolumen wirksam. Dies entspricht dem Polanyi-Adsorptionsbild. Der Adsorptionshohlraum wird bei steigendem Druck zunehmend gefüllt. Ist die Sättigung erreicht, dann bleibt der adsorbierte Betrag bei weiterer Druckzunahme konstant (Abb. 4.2 a).

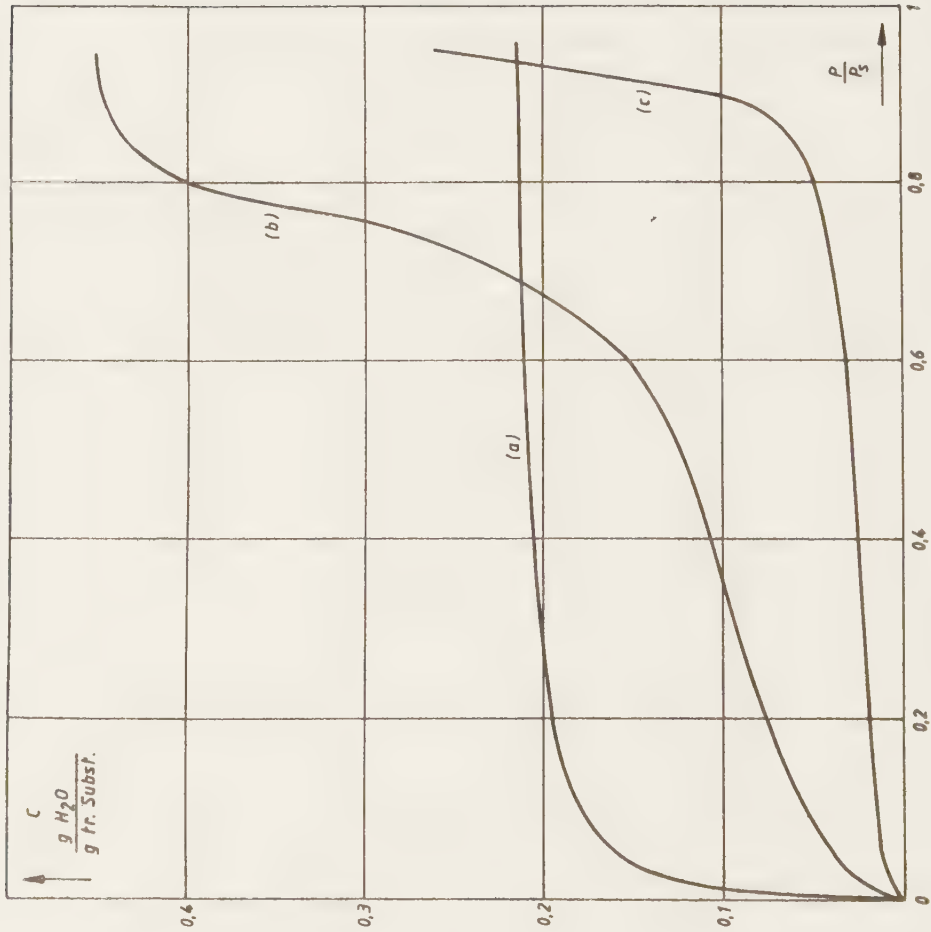


Abb. 4.2 – Adsorptionsisotherme eines Adsorbens mit Mikroporen (a), mit Übergangsporen (b) und mit Makroporen (c).

4.1.2.2 Charakteristische Kurve für die Adsorption von Gasen an mikroporösen Adsorbentien

An einer großen Anzahl von mikroporösen Adsorbentien haben Dubinin und Mitarbeiter /46/, /47/, /48/, /23/ sowie andere Autoren /49/, /50/, /51/ als charakteristische Kurve eine Weibull'sche Verteilung /49/, /52/ gefunden:

$$v = v_0 e^{-k \xi^n}$$

Dabei ist v das Volumen des Adsorpts, v_0 das temperaturunabhängige Grenzvolumen beim Potential $\xi = 0$. Das Letztere ist identisch mit dem Porenvolumen und dem (konstanten) maximal adsorbierbaren Volumen /46/. Es ist n ein numerischer Parameter. k ist eine weitere empirische Konstante und ein Maß für die Affinität der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche des Adsorbens (Affinitätskoeffizient).

Wird das Volumen des Adsorpts auf die Masse M des Adsorbens bezogen, so folgt:

$$\frac{v}{M} = \frac{v_0}{M} e^{-k \xi^n} = w_0 e^{-k \xi^n}$$

Mit $C = \frac{m}{M}$ und $\rho = \frac{m}{v}$, wobei C die spezifische Beladung des Adsorbens, ρ und m die Dichte bzw. die Masse des Adsorpts bedeuten, folgt:

$$C = \rho w_0 e^{-k \xi^n} \quad (4-5)$$

Sind ρ_{Wo} , k und n bekannt, so ist bei gegebener Temperatur und Dampfdruck die Beladung C nach (4-3) festgelegt.

4.1.3 Dichte der adsorbierten Phase

4.1.3.1 Allgemeines Verfahren

Mit Hilfe der gemessenen Daten C, P, T kann nach Gleichung (4-2) die Dichte des adsorbierten Stoffes für Temperaturen oberhalb und unterhalb des Siedepunktes durch Minimierung der Fehlernorm des Gleichungssystems:

$$\varepsilon = f\left(\frac{C}{\rho}\right)$$

ermittelt werden.

4.1.3.2 Verfahren nach Dubinin

Für die Dichte des adsorbierten Stoffes, die bei bekannten Meßgrößen C, P, T die Gleichung (4-2) erfüllt, gilt nach Dubinin:

- Für Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur $T_1 : T < T_1$ entspricht sie der Dichte der reinen Flüssigkeit /36/, /47/, /48/ :

$$\rho = \rho_{T_0} [1 - \alpha_0 (T - T_0)] \quad (4-4)$$

α_0 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient in diesem Bereich und ρ_{T_0} die Dichte des Adsorpts bei der Temperatur T_0 .

- Für Temperaturen zwischen der Siede- und der kritischen Temperatur: $T_1 \leq T \leq T_2$ liegt sie auf der Geraden, die die Dichte im Siedepunkt ρ_{T_1} und die im kritischen Punkt $\rho_{T_2} = \frac{M}{b}$ verbindet /47/, /48/:

$$\rho = \rho_{T_1} \left[1 - \alpha_1 (T - T_1) \right]$$

M ist die Molmasse des Adsorpts, b die van der Waals'sche Konstante und α_1 der thermische Ausdehnungskoeffizient im Bereich: $T_1 \leq T \leq T_2$

4.1.4 Umformung der Dubinin'schen Gleichung

Mit Hilfe von (4-4) und (4-5) wird die Gleichung (4-3):

$$C = W_0 \rho_{T_i} \left[1 - \alpha_i (T - T_i) \right] e^{-k \varepsilon^n} \quad (4-6)$$

Dabei ist T_i die Bezugstemperatur.

4.1.5 Bestimmung des Affinitätskoeffizienten k, des Exponenten n und des Porenvolumens W_0

4.1.5.1 Allgemeines Verfahren

Die Gleichung (4-6) wird auf die Form gebracht:

$$\ln \frac{C}{\rho} - \ln W_0 + k \left(RT \ln \frac{P_s}{P} \right)^n = 0 \quad (4-7)$$

Bei redundanten Meßdaten lassen sich mit der Methode der kleinsten Quadrate aus der letzten Gleichung die besten Anpassungswerte von k , n und W_0 , sowie ihre Fehlervarianzen finden.

4.1.5.2 Dubinin'sches Verfahren

Dubinin hat durch viele Beispiele gezeigt, daß die Gleichung (4-7) mit $n = 2$ die Adsorption an Molekularsieben gut beschreibt [23, 53, 54]. Jedoch gilt nach B.Rand [49] die Gleichung für das Wasserdampf-Molekularsieb 13X-Paar mit $n = 1,4$. Für die Adsorption an porösen Festkörpern, deren Poren größer als die vom Zeolith sind, ist in die Gleichung $n = 1$ einzusetzen [31]. Bei bekanntem n folgt aus (4-7):

$$\ln \frac{C}{\rho} = \ln W_0 - k \left(RT \ln \frac{P_S}{P} \right)^n \quad (4-8)$$

wobei $\rho = \rho_{T_1} [1 - \alpha_i(T - T_1)]$ ist.

Diese Gleichung stellt einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln C/\rho$ und $(RT \ln P_S/P)^n$ dar. Trägt man die gemessenen Sorptionsisothermen in dieser Weise auf, so können aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Koeffizient k und das Porenvolumen W_0 ermittelt werden.

4.1.6 Temperaturabhängigkeit der maximalen Beladung

Die Partialdrücke P , bei denen die Adsorbentien beladen werden, liegen oft unter dem Sättigungsdruck im Siedepunkt. In diesem Bereich ($T < T_1$) gilt:

$$C = w_0 p_{T_0} \left[1 - \alpha_0 (T - T_0) \right] e^{-k (RT \ln P_S/P)^n}$$

Ist P gleich dem Sättigungsdruck P_S , so folgt:

$$C_{\max, T} = w_0 p_{T_0} \left[1 - \alpha_0 (T - T_0) \right]$$

Hierin bedeutet T die Taupunkttemperatur.

Die maximale Beladung $C_{\max, T}$ fällt also mit steigender Taupunkttemperatur linear ab.

4.1.7 Die Adsorptionseenthalpie nach Dubinin

Für die Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärme bei konstanter Beladung C wird die Beziehung (4-6) verwendet:

$$C = w_0 p_{T_i} \left[1 - \alpha_i (T - T_i) \right] e^{-k (RT \ln P_S/P)^n}$$

Es folgt daraus:

$$\ln P = \ln P_S - \frac{1}{RT} \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 p_{T_i}} \frac{1}{1 - \alpha_i (T - T_i)} \right)^{1/n}$$

Die Ableitung dieser Gleichung bei konstanter Beladung C bezüglich $1/T$ ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_C = \left(\frac{\partial \ln P_S}{\partial 1/T}\right)_C - \left[\frac{\partial}{\partial 1/T} \frac{1}{RT} \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{1}{1 - \alpha_i(T-T_i)} \right)^{1/n} \right]_C$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_C = \left(\frac{\partial \ln P_S}{\partial 1/T}\right)_C - \frac{1}{R} \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right)^{1/n} - \frac{\alpha'_i T}{nkR} \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right)^{\frac{1-n}{n}}$$

$$\text{wobei } \alpha'_i = \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i(T-T_i)}$$

oder

$$-R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_C = -R \left(\frac{\partial \ln P_S}{\partial 1/T}\right)_C + \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right)^{1/n} + \frac{\alpha'_i T}{nk} \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right)^{\frac{1-n}{n}}$$

Nach Clausius-Clapeyron ist:

$$\Delta H_d = -R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\right)_C$$

die differentielle Adsorptionsenthalpie des Übergangs eines Moles Gas von der Dampfphase (beim Dampfdruck P) in die adsorbierte Phase bei konstanter spezifischer Beladung C . Damit folgt:

$$\Delta H_d = L + \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right)^{1/n} + \frac{\alpha'_i T}{n k} \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right)^{\frac{1-n}{n}} \quad (4-9)$$

oder

$$\Delta H_d = L + RT \ln \frac{P_s}{P} + T \frac{\alpha'_i}{n k} \left(RT \ln \frac{P_s}{P} \right)^{1-n}$$

Die differentielle Adsorptionsenthalpie ΔH_d setzt sich zusammen aus:

- der Kondensationswärme des Dampfes vom Druck P_s zur Flüssigkeit
- der isothermen Kompressionswärme des Dampfes vom Gleichgewichtsdruck auf den Sättigungsdruck P_s
- dem Produkt der Temperatur mit dem Entropieunterschied zwischen der flüssigen und adsorbierten Phase (siehe nächsten Abschnitt).

4.1.8 Die Adsorptionsentropie nach Dubinin

Aus Gleichung (4-6) folgt:

$$\xi = \left(-\frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 \rho_{T_i}} \frac{1}{1 - \alpha_i(T - T_i)} \right)^{1/n}$$

Nach Definition stellt $\mathcal{E}$ die negative Änderung der freien Energie beim Übergang eines Moles Dampf von der Dampfphase zur adsorbierten Phase dar:

$$\mathcal{E} = - \Delta F$$

Die Ableitung nach T bei konstanter Beladung C:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_C = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_C = \Delta S = - \frac{\alpha'_i}{n k} \left(- \frac{1}{k} \ln \frac{C}{w_0 p_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i}\right)^{\frac{1-n}{n}} \quad (4-10)$$

$$= - \frac{\alpha'_i}{n k} \left(RT \ln \frac{p_s}{P}\right)^{1-n}$$

ist deshalb die Entropieänderung ΔS_d zwischen der adsorbierten und flüssigen Phase.

5. MESSUNG DER GLEICHGEWICHTSKURVEN

5.1 Adsorptionsisothermen und -isobaren

Das Gleichgewicht der Reaktion Adsorptiv-Adsorbens wird durch eine Funktion:

$$F(C, P, T) = 0 \quad (5-1)$$

beschrieben. Dabei ist C die Beladung, P der Dampfpartialdruck und T die Reaktionstemperatur.

Aus dieser Gleichgewichtsbedingung folgt für die Beladung:

$$C = f(T, P)$$

Bei den experimentellen Untersuchungen von Adsorptionsgleichgewichten wird eine der Veränderlichen P oder T konstant gehalten. Bei konstantem Partialdruck P erhält man die Adsorptionsisobaren :

$$C = f(T)_P$$

und bei konstanter Temperatur T die Adsorptionsisothermen:

$$C = f(P)_T$$

5.2 Meßverfahren

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskurven wurde eine gravimetrische Adsorptionsapparatur (Abb. 5.1) benutzt (Mac Bain-Waage /55/). Sie kann einen Bereich von 10 bis 400 °C überstreichen. Das Funktionsprinzip ist das einer Federwaage. Es wird bei verschiedenen Temperaturen T des Adsorbens und Partialdrücke P des Adsorptives die Gewichtszunahme aus der Längenänderung einer Quarzfeder, deren Federkonstante bekannt ist, gemessen. Auf die einzelnen Teile der Apparatur und die Messung der verschiedenen Parameter T , P , C wird in den nächsten Abschnitten näher eingegangen.

5.3 Messung der Adsorbenstemperatur

Umgebungsluft wird durch einen Heizwiderstand elektrisch erhitzt und zwischen Glasmantel und -kolonne geblasen. Eine gleichmäßige Verteilung der Wärme auf die Kolonne wird durch einen Kupfermantel erreicht. Dieser hat einen vertikalen Spalt, um die Federausdehnung mit einem Kathetometer beobachten zu können.

Die Temperatur der Luft wird über einen PI-Regler, der die Heizleistung ändert, konstant gehalten.

Die Temperatur des Adsorbens, die sich wegen der schlechten thermischen Ankopplung zur Umgebung nur langsam einstellt, wird mit einem Widerstandsthermometer (Pt 100) nahe der Probe gemessen und durch einen Mehrkanalpunktdrucker registriert. Um Wärmeverluste zu vermindern, wird der Kolonnenmantel bis auf den Beobachtungsspalt mit Glaswolle umwickelt.

5.2.2 Messung des Adsorptivpartialdruckes

Zur Entfernung der Fremdgase wird mit einer Drehschieberpumpe bis zu einem Druck von 10^{-3} hPa evakuiert und gleichzeitig wird die Adsorbensprobe erhitzt. Molekularsiebe benötigen Desorptionstemperaturen bis 300 °C; bei Silicagele genügen etwa 120 °C.

Im unteren Teil der Kolonne ist ein Glaskolben, der sich in einem thermostatisierten Bad befindet. Dieser Kolben wird zur Hälfte mit dem Adsorptiv gefüllt. Der Sättigungsdruck der Flüssigkeit bei der Temperatur des Thermostats bestimmt den Adsorptivpartialdruck in der Kolonne. Die Temperaturen werden mit Widerstandsthermometern gemessen.

Zur Prüfung der Dichtigkeit der Apparatur dient ein Vakuummeter (Thermovac 3 der Firma Heraeus Hanau).

5.2.3 Messung der adsorbierten Menge

Die Federkonstante S_i wird aus den Messungen der Ausdehnung der Feder durch den leeren Becher: ΔX_B und den mit einem Gewicht der bekannten Masse M : ΔX_{B+M} bei verschiedenen Temperaturen T_i erhalten:

$$S_i = \frac{(\Delta X_{B+M} - \Delta X_B)_i}{M \text{ g}} = \frac{\Delta X_i}{M \text{ g}} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Wie die Messungen in Abb. 5.2 zeigen, fällt die Federkonstante der Quarzfeder mit steigender Temperatur linear ab.

Mit Hilfe der Federkonstante S_1 und der Ausdehnung ΔX_{B+P} der Feder durch den Becher mit der Probe bei einer Temperatur T_1 , kann die Masse m der trockenen Probe bestimmt werden:

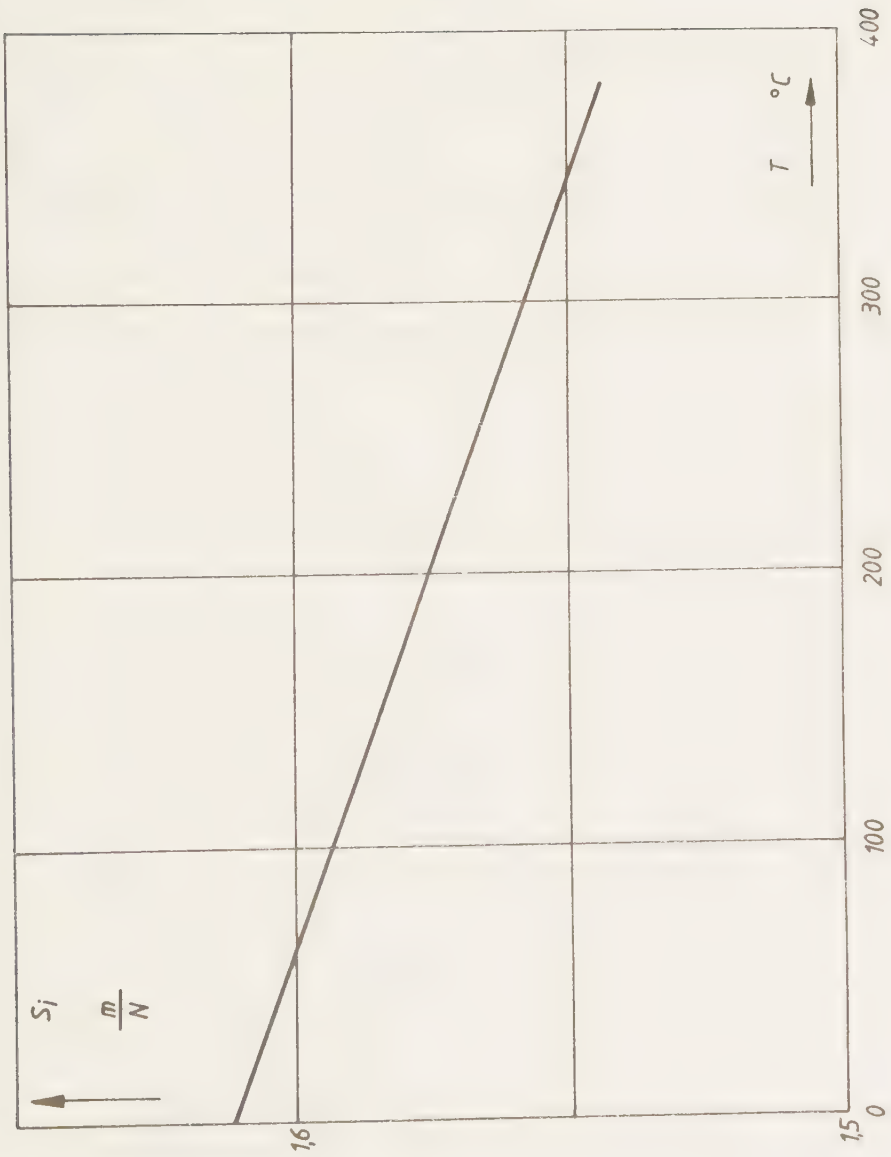


Abb. 5.2 - Temperaturabhängigkeit der Federkonstante

$$m = \frac{(\Delta X_{B+P} - \Delta \lambda_B)_1}{S_1 \text{ g}} = \frac{\Delta \lambda_1}{S_1 \text{ g}}$$

Die Messung der Ausdehnung $\Delta X_{i,ads.}$ durch die Gewichtszunahme infolge der Adsorption bei der Temperatur T_1 und dem Dampfdruck P_1 erlaubt die Ermittlung der adsorbierten Menge $m_{ads.}$:

$$m_{ads.} = \frac{\Delta X_{i,ads.}}{S_i \text{ g}}$$

Die Beladung ist dann:

$$C = \frac{m_{ads.}}{m} = \frac{\Delta X_{i,ads.}}{S_i \text{ m g}}$$

5.2.4 Meßablauf

Nach dem Ausheizen des Adsorbens wird die Temperatur des Thermostats eingestellt. Durch Drehen des Hahnes A strömt der Sättigungsdampf in die Glaskolonne und es stellt sich zwischen Adsorptiv und Adsorbens nach einer Zeit (3 bis 8 Stunden) ein Gleichgewicht ein. Die Gewichtszunahme wird mit dem Kathetometer festgestellt. Die Konstante der Quarzfeder ist bei Zimmertemperatur 1,6 m/N. Die Ablesegenauigkeit am Kathetometer ist von der Größenordnung 0,002 mm. Damit erreicht man eine Empfindlichkeit von 0,1 mg/g Last. Für die Messung einer Isobaren wird der Adsorptionsdampfdruck, d.h. die Temperatur des Thermostats, konstant gehalten. Die Temperatur des Adsorbens wird nach jeder Gleichgewichtseinstellung geändert. Sind so genügend Punkte einer Isobare gemessen, dann wird das Adsorbens auf die ursprüngliche Temperatur erhitzt und die Temperatur des Thermostats neu eingestellt. Um niedrige Adsorptivpartialdrücke zu erhalten, wurde ein Kryostat mit einem Methanol-Wasser-Gemisch als Thermostatflüssigkeit benutzt.

6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

6.1 Adsorptionsisobaren und -isothermen

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 6.1 - 6.6 dargestellt. Aus den erhaltenen Gleichgewichtskurven lassen sich für die verschiedenen Adsorbentien folgende gemeinsame Eigenschaften schließen:

- Bei einem gegebenen Dampfpartialdruck sinkt die Beladung mit steigender Temperatur.
- Bei einer gegebenen Temperatur nimmt die Beladung mit steigendem Partialdruck zu. Ihren Maximalwert erreicht sie beim Sättigungsdruck.
- Die maximalen Beladungen sind wegen der thermischen Ausdehnung der adsorbierten Phase temperaturabhängig.

Die erreichte maximale Beladung bei der Bezugstemperatur T_0 ist für jedes Adsorbens in Tabelle 6.1 angegeben. Den Höchstwert besitzt die Substanz KC-BR 1787/1.

Die quantitative Kenntnis dieser Eigenschaften ist für die Auslegung technischer Prozesse wichtig.

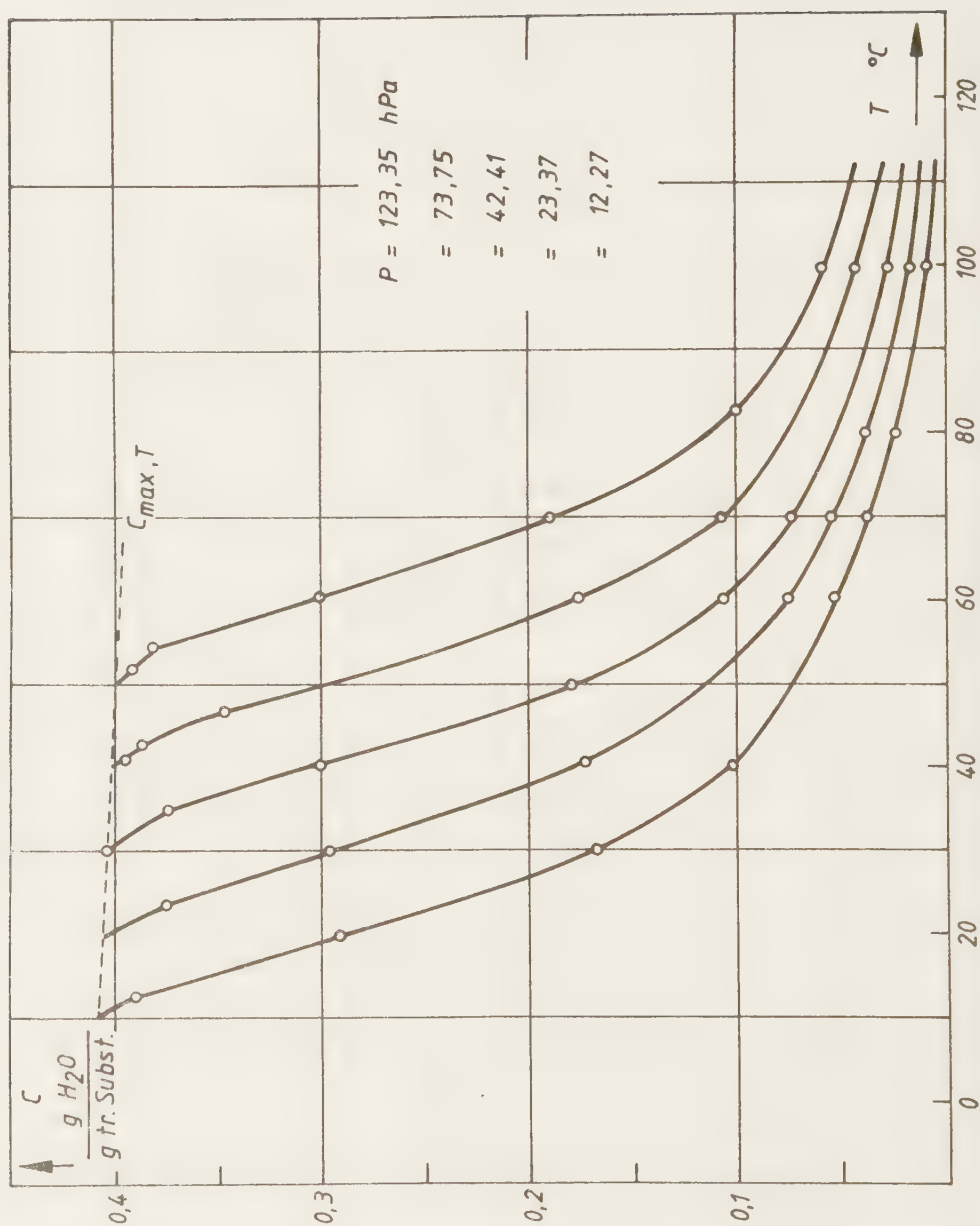




Abb. 6.2 - Isothermen des Paares: Wasserdampf - KC - BR-1787/1.

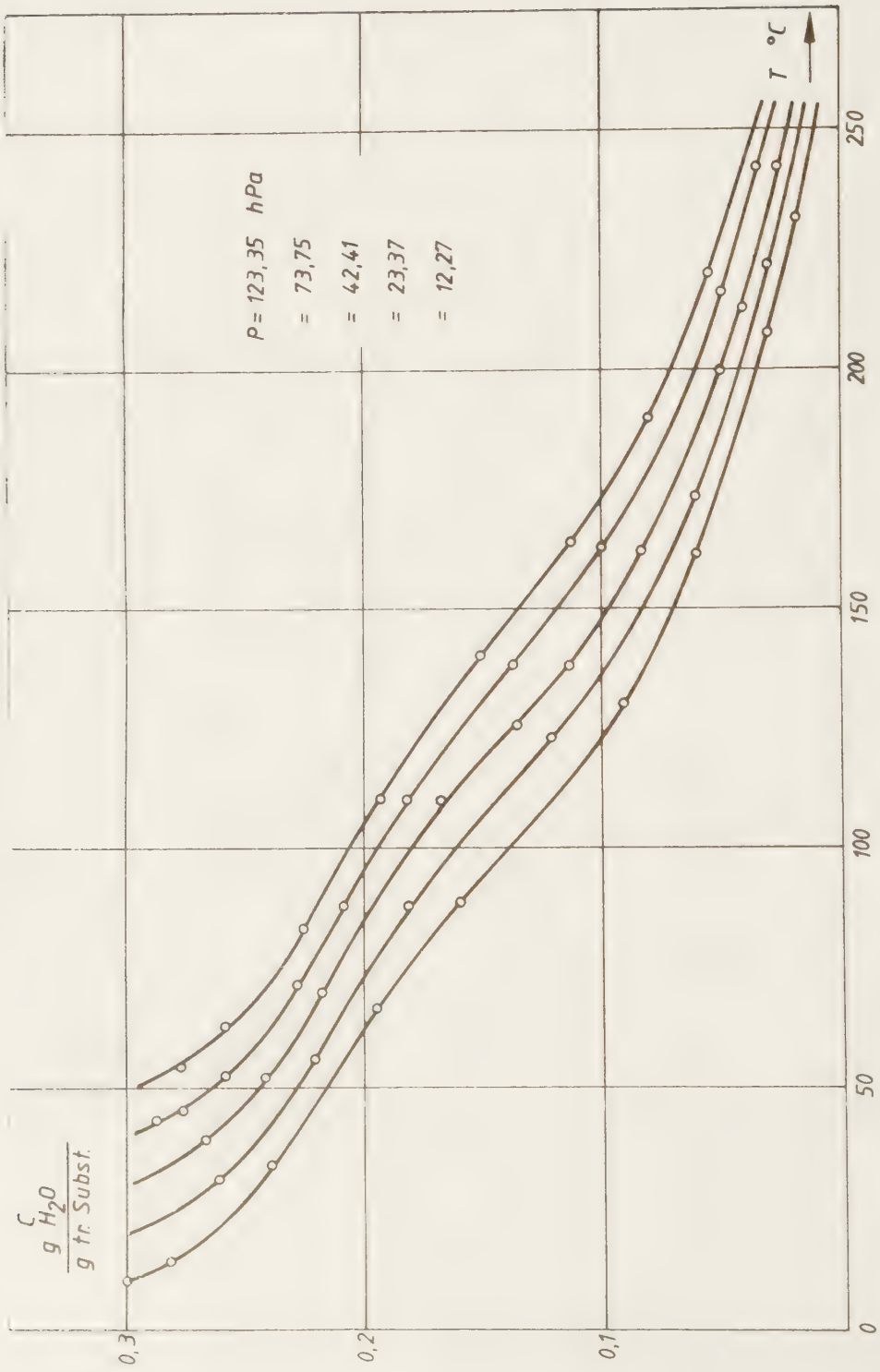


Abb. 63: Isthmograph des Paares Wasserstoff-Molekül, 138 (Merkel)

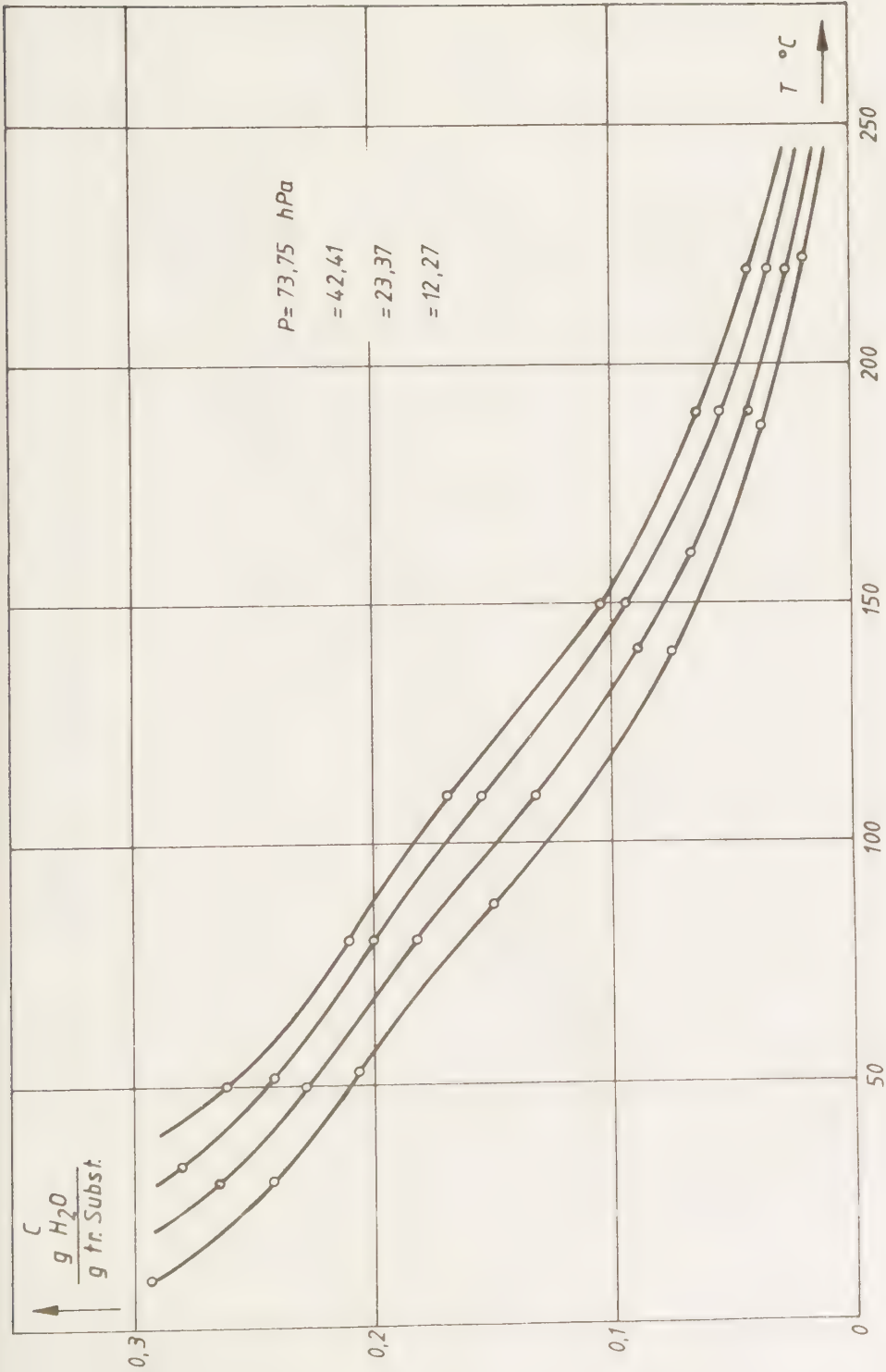


Abb 6.4 - Isobaren des Paares : Wasserdampf - Molekularsieb 13X (Bayer).

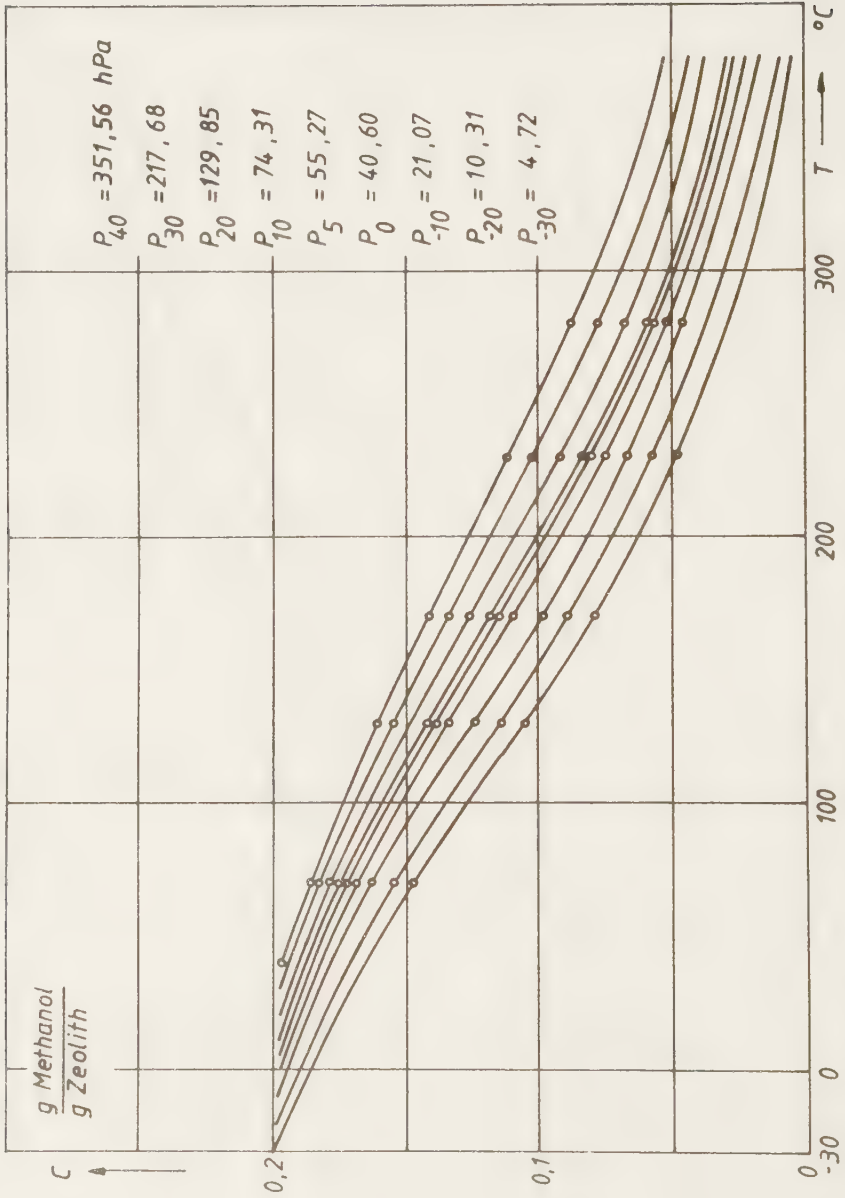


Abb. 6.5 – Isobaren des Methanol – Molekularsieb 13X – Paares.

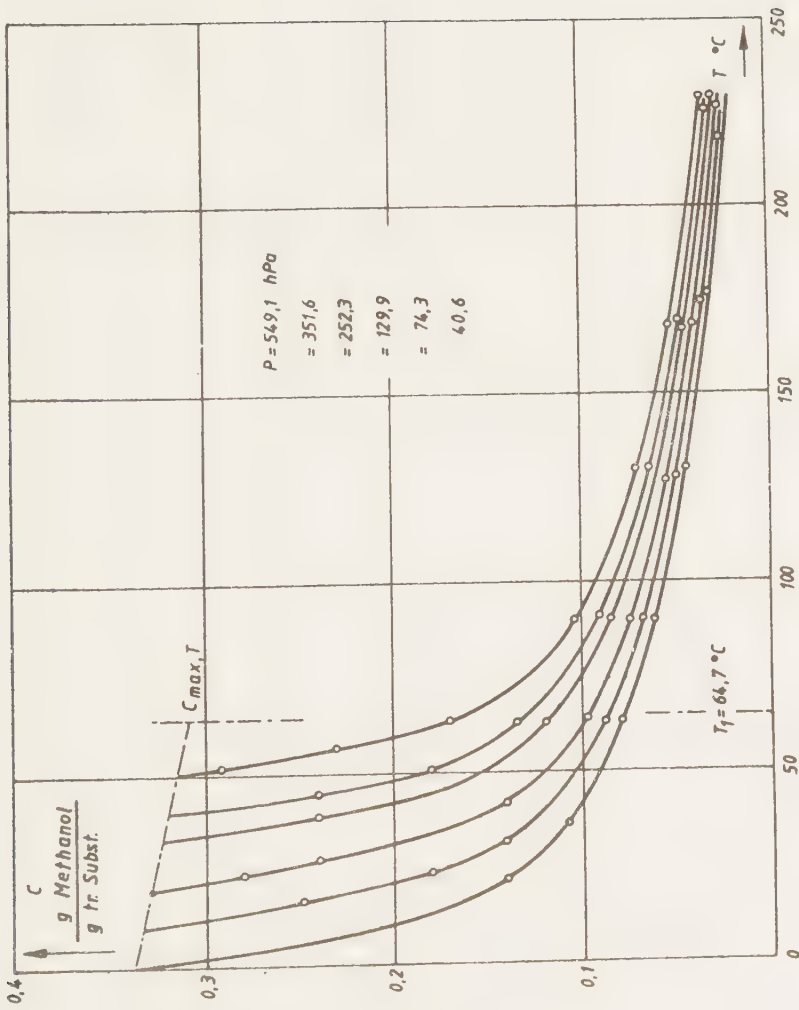


Abb. 6.6 - Isobaren des Methanol - Trockenperlen N - Paares.

Adsorbens	Trockenp. N	KC-BR 1787/1	Molekul. 13X (Merck)	Molekul. 13X (Bayer)	Molekul. 13X (Bayer)	Trockenp. N
Adsorptiv	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ OH
Bez. temp. °C	10	25	10	10	-30	0
$\frac{g \text{ Adsorpt}}{g \text{ fr. Subst}}$	0,4067	0,513	0,3	0,293	0,2	0,338

Tab. 6.1 - Maximale Beladungen der Adsorbentien.

6.2 Wahl der Adsorptiv-Adsorbens-Paare für den Einsatz in solaren Klimaanlage

Für die Wahl des Adsorptiv-Adsorbens-Paares für die solare Klimatisierung ist die Beladungsbreite $\Delta C = C_f - C_i$ ein entscheidendes Kriterium. Sie ist ein Maß für die Menge Luft mit gegebener Feuchtigkeit X , die pro g Substanz getrocknet werden kann. Die Anfangsbeladung C_i wird durch die Luftfeuchte und Wärmequellentemperatur, die in unserem Fall im solaren Niedertemperaturbereich liegt, definiert. Die Endbeladung C_f folgt aus den Isothermen, wenn Temperatur und Wasserdampfpartialdruck der zu trocknenden Luft bekannt sind.

Für die untersuchten Adsorptiv-Adsorbens-Paare, die in einem offenen System eingesetzt werden könnten, ist die Beladungsbreite als Funktion der relativen Dampfdrücke in Abbildung 6.7 eingezeichnet. Gewählt wurden die folgenden Bedingungen:

- Desorbiert wird bei 100 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von 36 hPa (50 % relative Feuchte bei 40 °C).
- Adsorbiert wird bei 40 °C und einem variablen Dampfdruck.

Die Ergebnisse in Abb. 6.7 zeigen, daß das Wasserdampf-Trockenperlen N - Paar im solaren Niedertemperaturbereich die beste Beladungsbreite bis zu einem relativen Dampfdruck von 0,8 besitzt.

6.3 Vergleich der Meßergebnisse mit Daten aus der Literatur

Die gemessenen Isobaren des Wasserdampf-Trockenperlen N-Paares stimmen mit den Kurven der Fa. KALI-CHEMIE und Meßwerten von Jokisch (Anhang 10.1) sehr gut überein. Jedoch zeigen die Meßkurven des Wasserdampf-Molekularsieb 13X- Paares einen Unterschied zu den von Maier-Laxhuber gemessenen Isobaren, sowie zu denen der Fa. Bayer (Anhang 10.1). Letztgenannte /56/ weisen höhere Adsorptionskapazi-

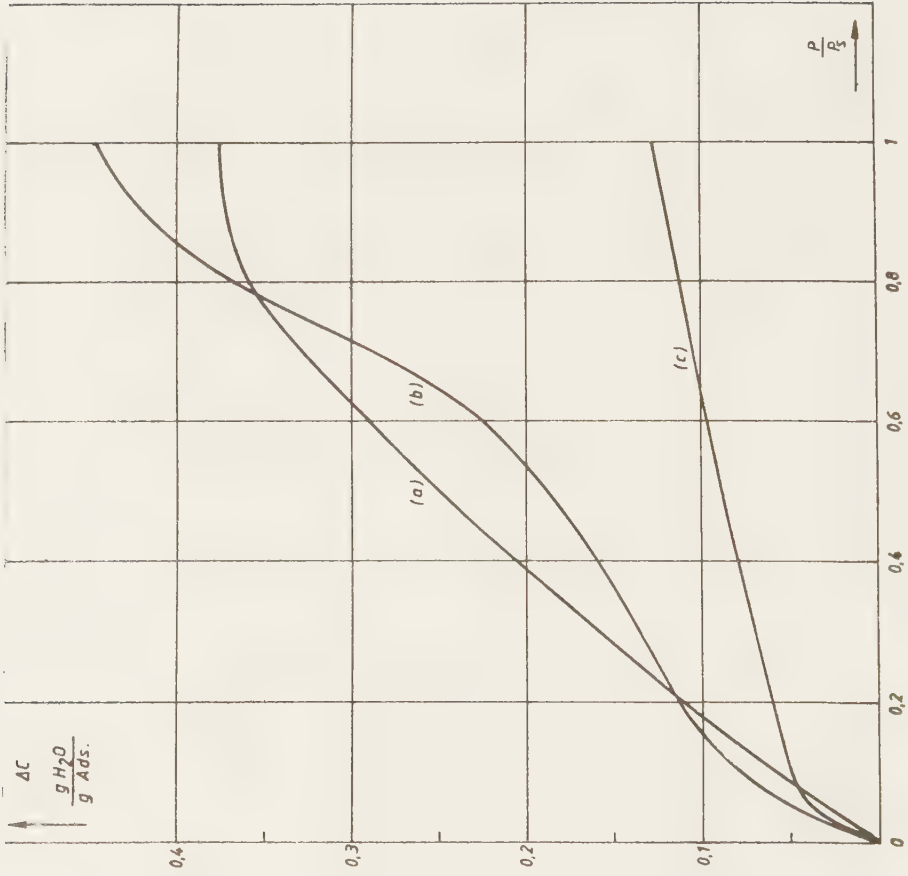


Abb. 6.7 – Beladungsbreite der Trockenperlen N (a), des Adsorbens 1787M (b) und des Molekularsiebes 13X (c).

täten auf und führen zu einem maximalen adsorbierten Volumen, das höher als das Volumen der α -Poren liegt.

Im Gegensatz zu den Aussagen von Maier-Laxhuber /57/ können seine Meßwerte durch die Dubinin'sche Gleichung ($n = 1,4$) beschrieben werden. Das damit ermittelte Porenvolumen stimmt mit den in Tab. 6.2 überein. Lediglich beim Koeffizienten k tritt Abweichung auf.

6.4 Beschreibung der Adsorptionsisothermen durch die Dubinin'sche Gleichung

Mit Hilfe der gemessenen Isothermen, der Dichten der flüssigen Phasen im Bereich $T_0 \leq T \leq T_1$ und der nach Abschnitt 4.1.3 für den Bereich $T_1 \leq T \leq T_2$ korrigierten Werte (Abb. 6.8 und 6.9), wurden die temperaturunabhängigen charakteristischen Kurven konstruiert (Abb. 6.10 - 6.14). Die linearen Abbildungen dieser Kurven wurden nach dem Verfahren in 4.1.5 ermittelt und sind in Abbildung 6.15 - 6.19 dargestellt.

Der Dubinin'sche Ansatz $n = 2$ für das Wasserdampf-Molekularsieb 13X-Paar führt zu zwei Geradenabschnitten mit verschiedenen Steigungen (Abb. 6.20). Dieses Ergebnis wurde ebenfalls von B. Rand bestätigt /49/.

Die aus den Steigungen der Geraden und Achsenabschnitten ermittelten Koeffizienten k und Porenvolumina W_0 sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Wie aus den Abbildungen 6.15 - 6.19 ersichtlich ist, lassen sich die Isothermen mikroporöser Adsorbentien nach der Dubinin'schen Verteilung recht gut darstellen.

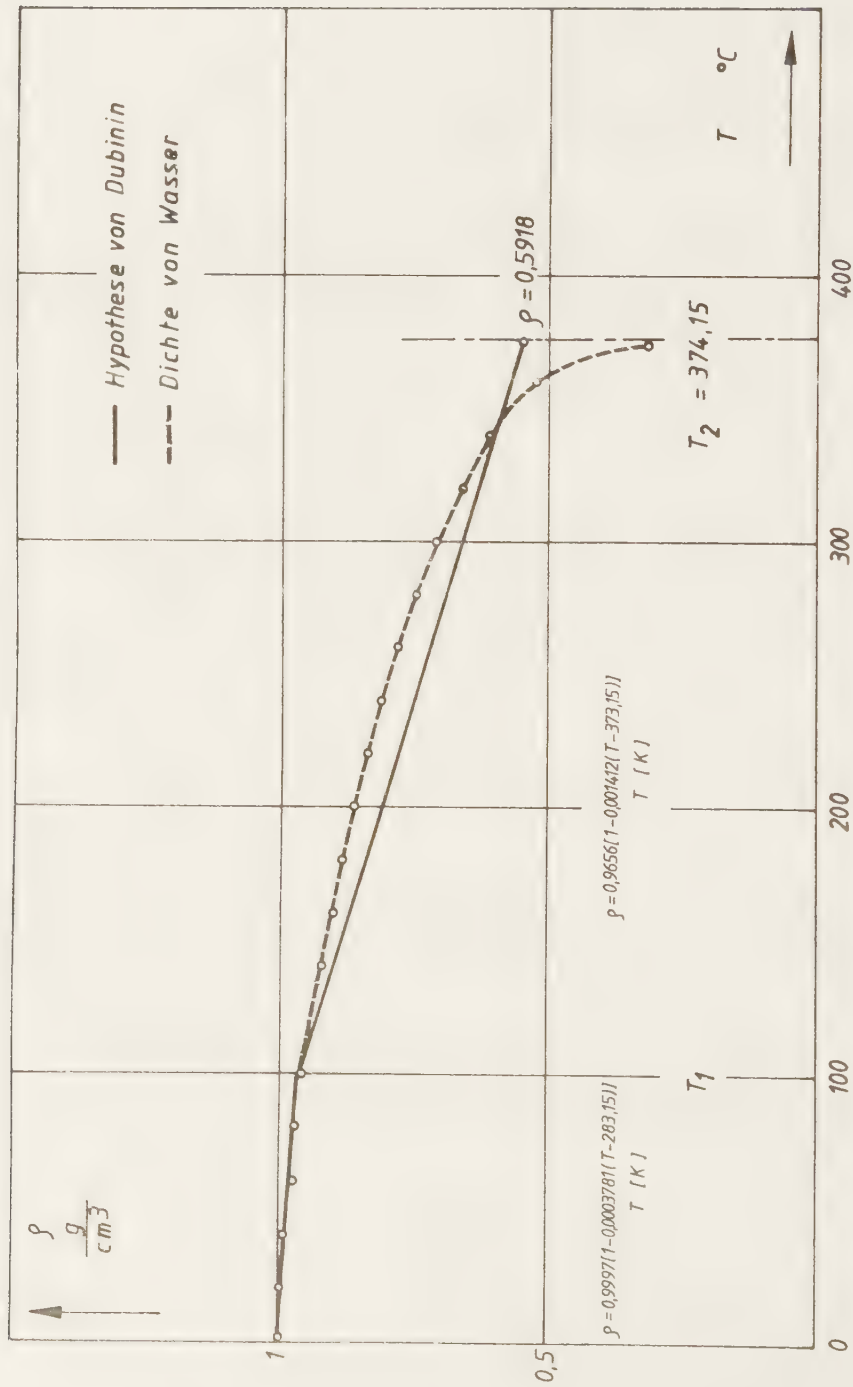


Abb. 6.8 - Die Dichte des Wassers und die Dubinin'sche Hypothese über die Dichte der adsorbierten Phase.

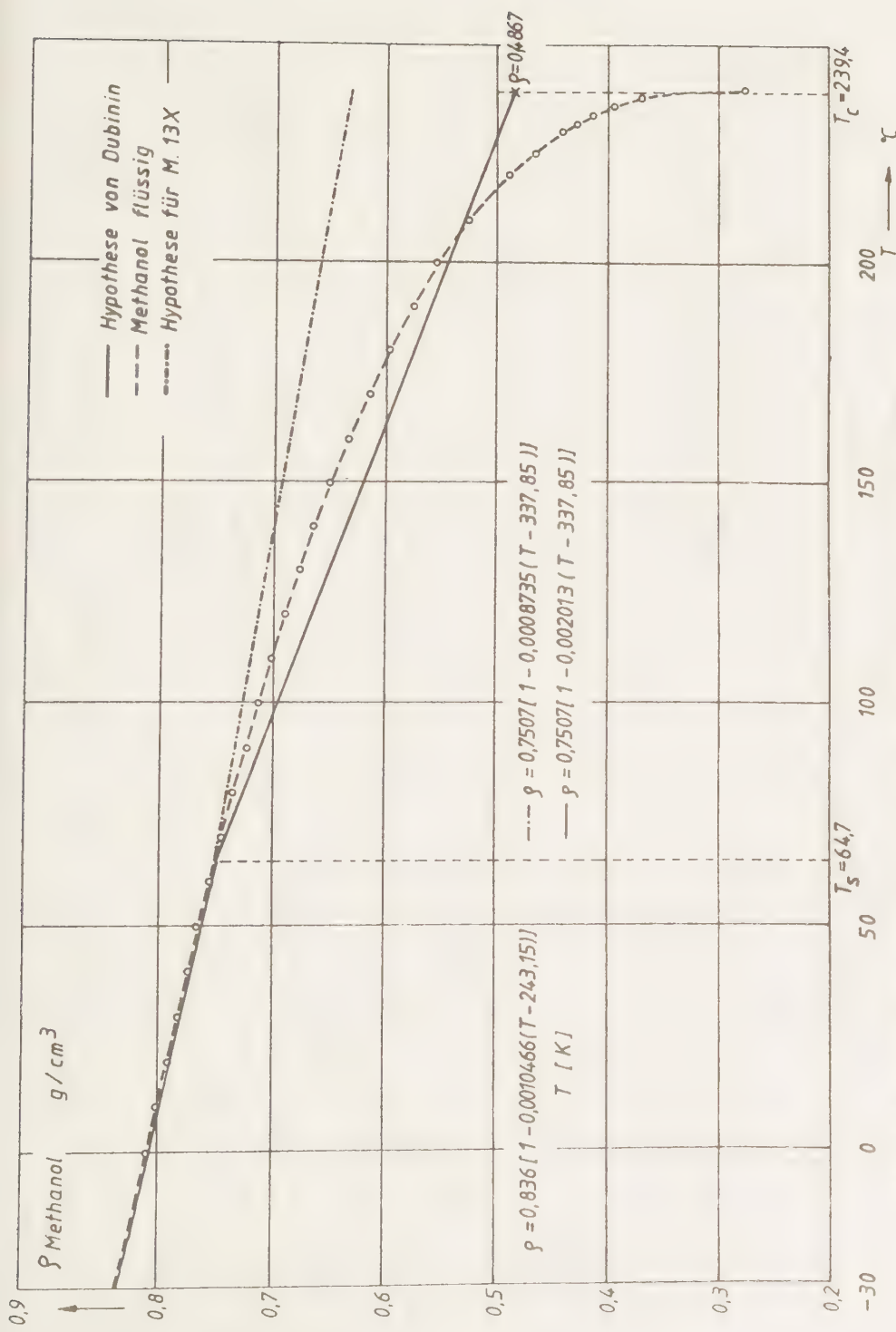


Abb. 6.9 - Hypothese von Dubinin über die Dichte der adsorbierten Phase.

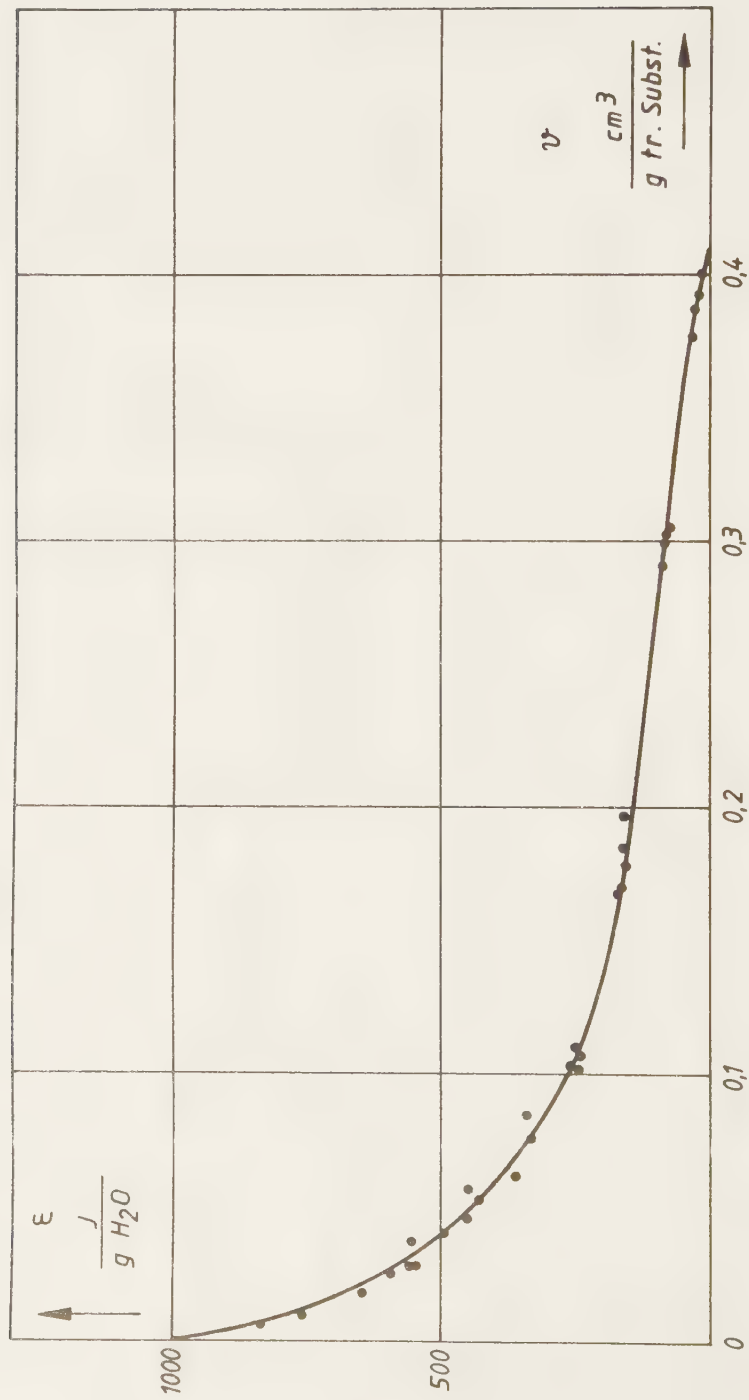


Abb.6.10 – Charakteristische Kurve für die Adsorption von Wasserdampf an Trockenperlen N.

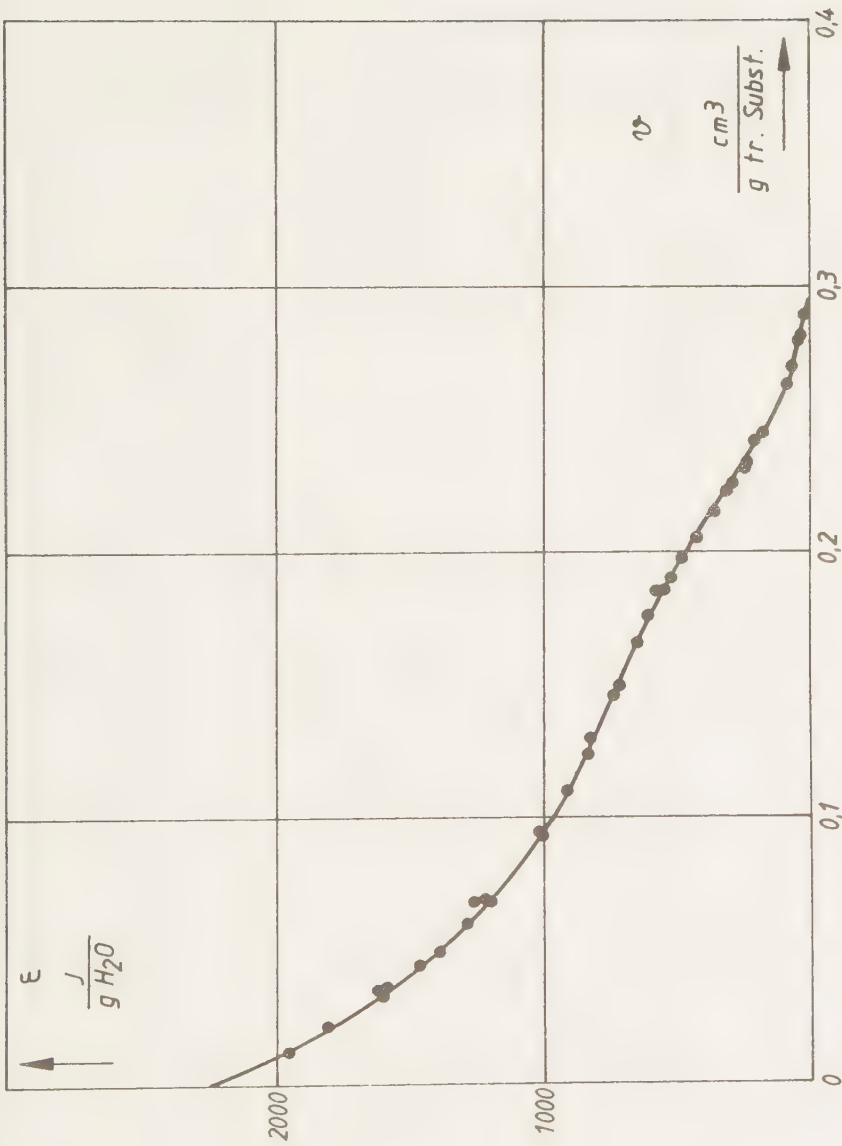


Abb. 6.11 - Charakteristische Kurve für die Adsorption von Wasserdampf am Molekularsieb 13X (Merck).

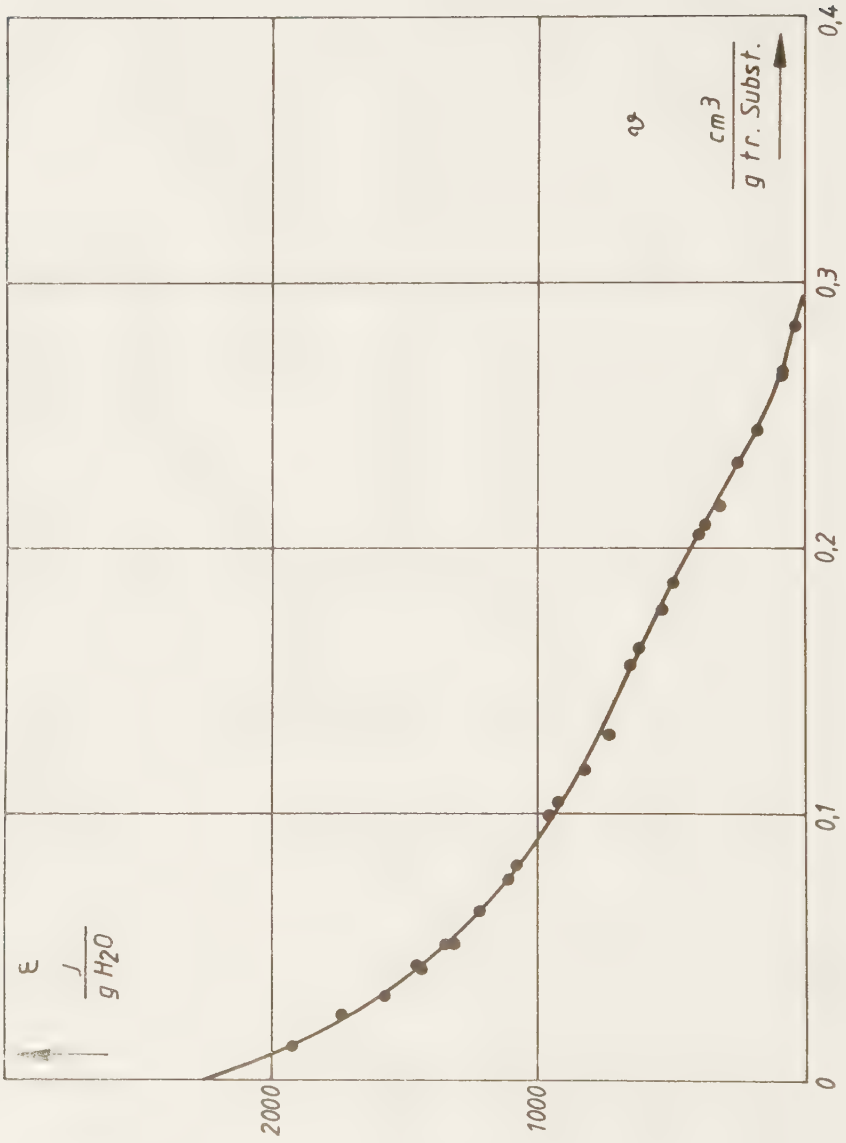


Abb. 6.12 – Charakteristische Kurve für die Adsorption von Wasserdampf am Molekularsieb 13X (Bayer).



Abb. 6.13 - Charakteristische Kurve für die Adsorption von Methanol am Molekularsieb 13X (Bayer).

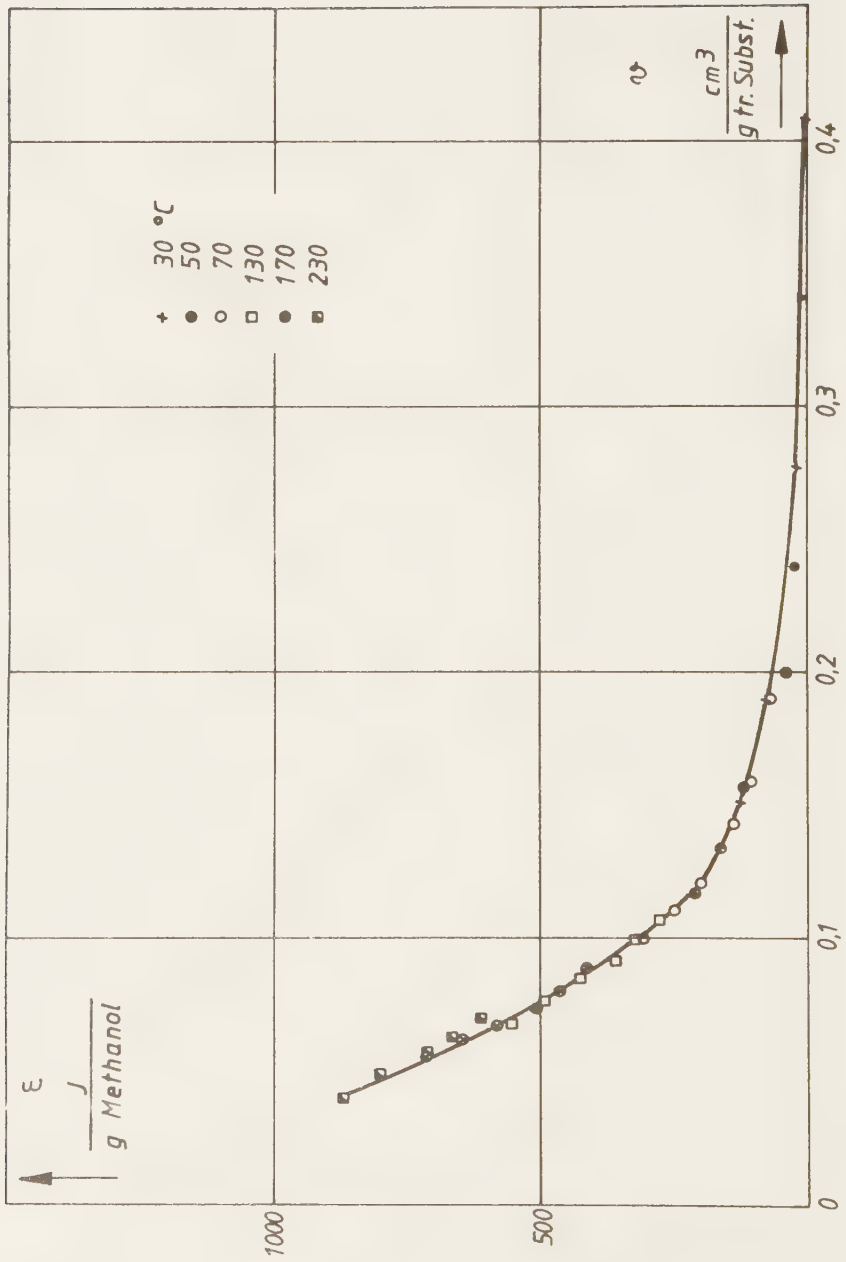


Abb. 6.14 - Charakteristische Kurve für die Adsorption von Methanol an Trockenperlen N.

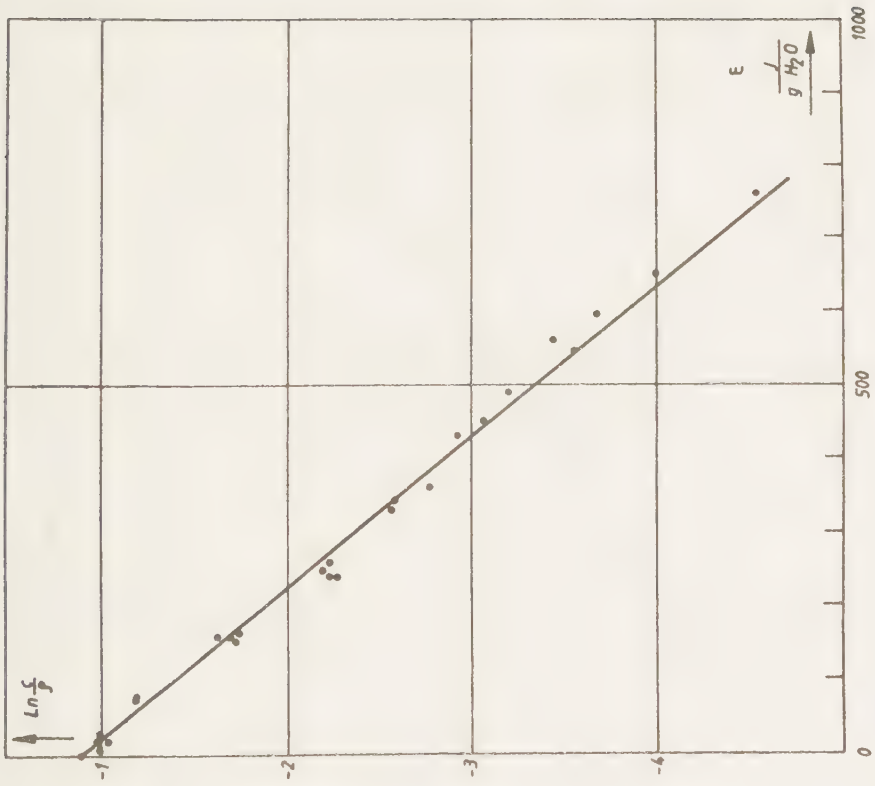


Abb. 6.15 – Linearisierte Isothermen des Paares: Trockenperlen N – H₂O

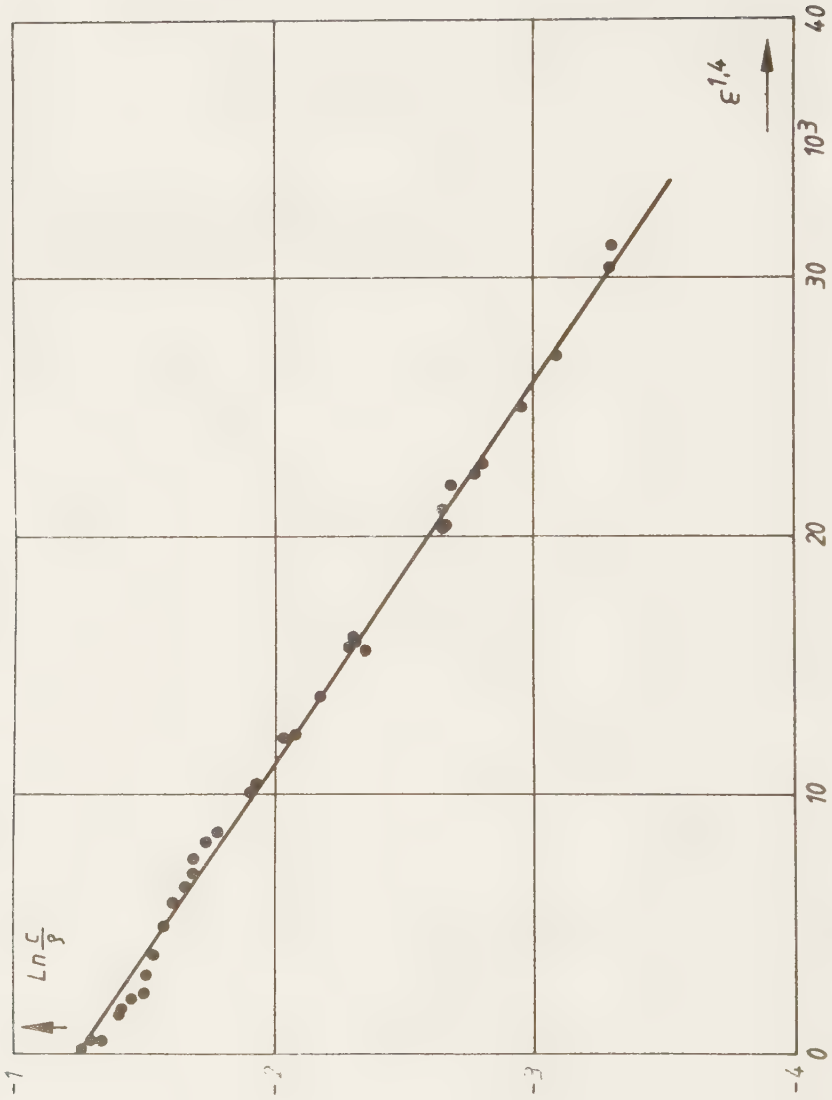


Abb. 6.16 - Linearisierte Isothermen des Paares : H_2O - M.13X (Merck).

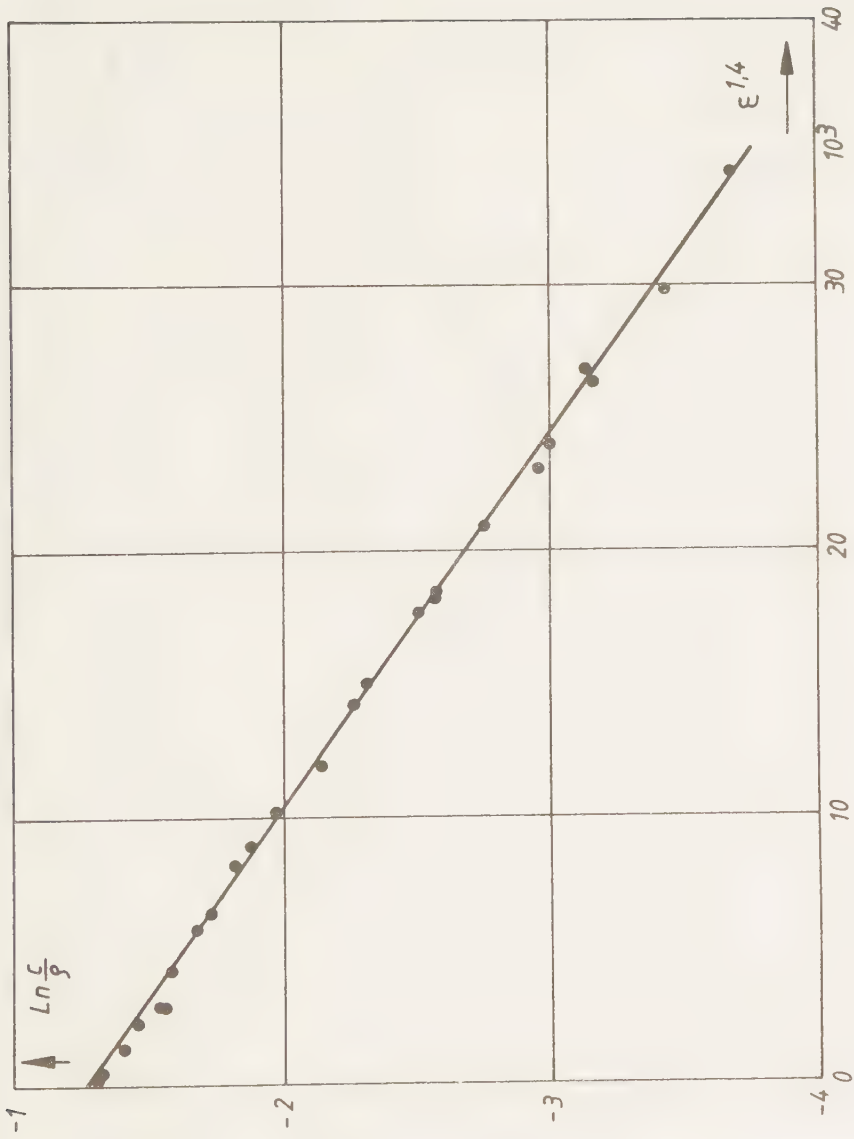


Abb. 6.17 - Linearisierte Isothermen des Paares: $\text{H}_2\text{O} - \text{M.13X}$ (Bayer).

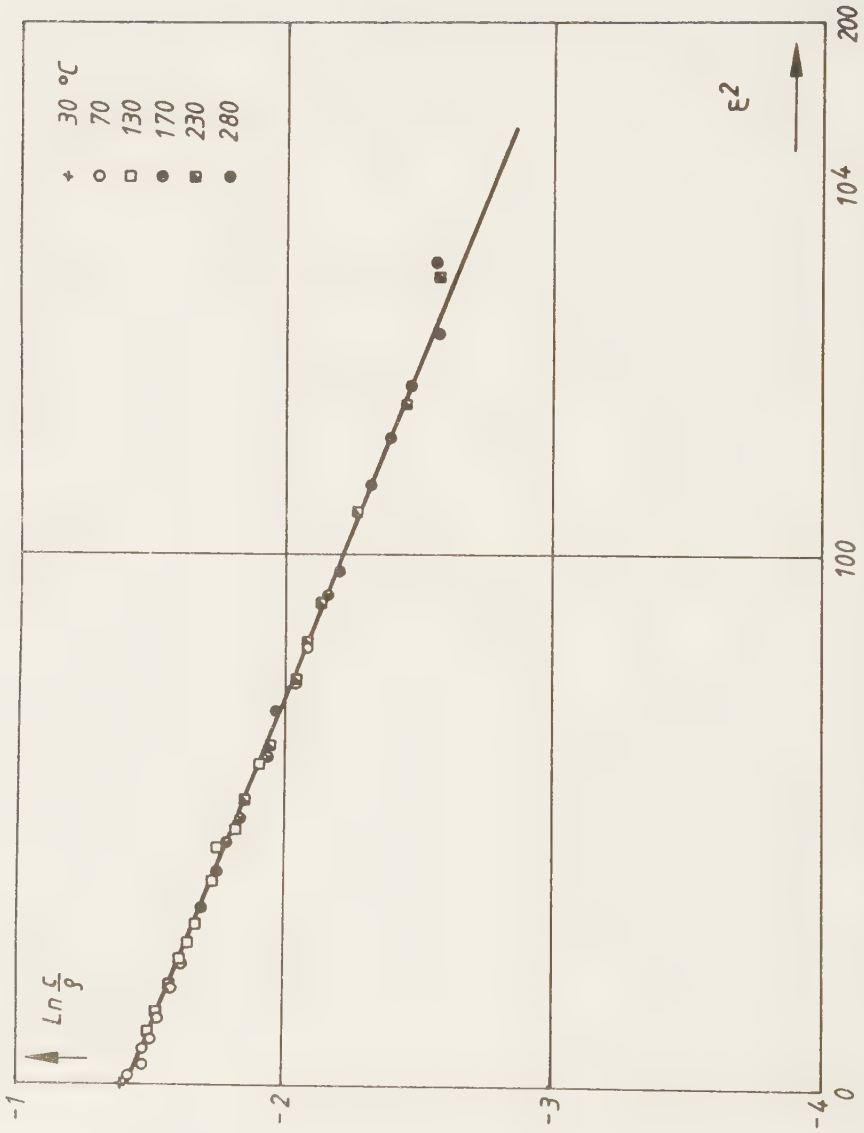


Abb. 6.18 - Linearisierte Isothermen des Paares: Methanol - M.13X.

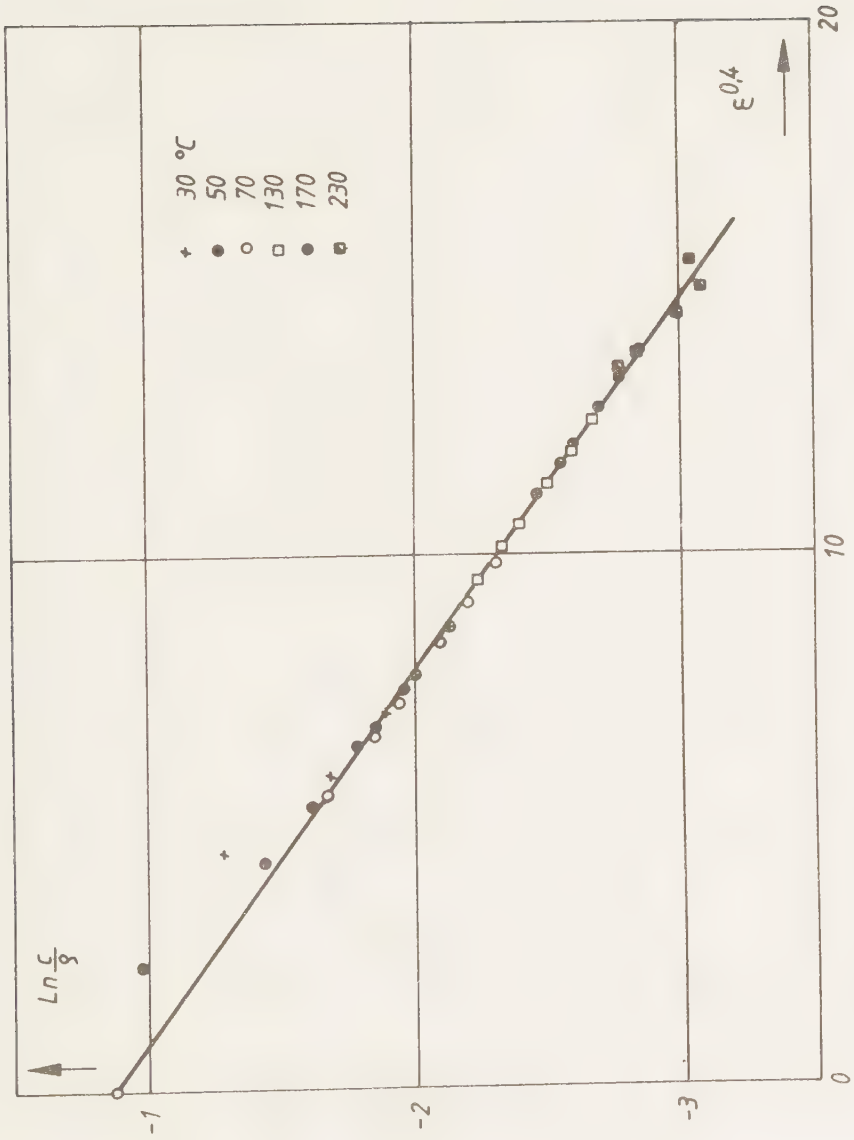


Abb. 6.19 - Linearisierte Isothermen des Paares: CH_3OH - Trockenperlen N.

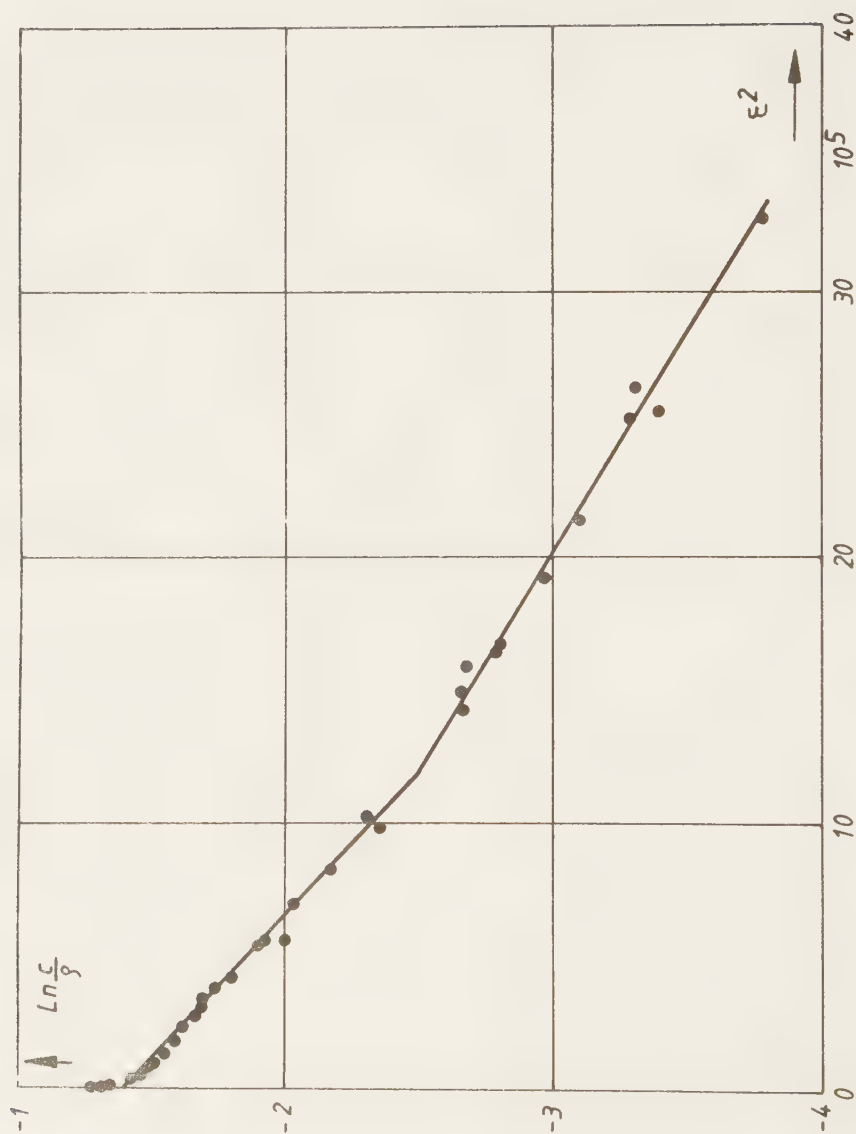


Abb. 6.20 - Linearisierung der H_2O - M 13X (Merck) - Isothermen nach Dubinin ($n=2$).

Adsorptiv-Adsorbens	CH ₃ OH - M. 13 X (Bayer)	H ₂ O - M 13 X (Merck)	H ₂ O - M. 13 X (Bayer)	H ₂ O - Trockenp. N	CH ₃ OH - Trockenp. N
k g Adsorptiv / J	8,125 10 ⁻⁷	6,774 10 ⁻⁵	7,143 10 ⁻⁵	4,912 10 ⁻³	1,41 10 ⁻¹
W ₀ cm ³ /g tr. Subst.	0,247	0,2865	0,281	0,4066	0,4107

Tab. 6.2 - Ermittelte Porenvolumina W₀ der Adsorbentien und Affinitätskoeffizienten k

Zur Beschreibung der Isothermen des neuen Adsorbens KC-BR-1787/1, das nach seinen Kurvenverläufen zum Typ II der Dubinin'schen Klassifizierung gehört, seien die folgenden Funktionen gegeben :

$$P < 0,6 P_s : C = 0,516 \rho e^{-0,085435 (RT \ln P_s/P)^{0,47}}$$

$$P > 0,6 P_s : C = 0,516 \rho e^{-0,00035546 (RT \ln P_s/P)^{1,8}}$$

6.5 Bestimmung der differentiellen Adsorptionseenthalpie über die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Die Adsorption von Dampf am porösen Festkörper kann durch die Gleichung:



beschrieben werden.

Sind beide Phasen bei der Temperatur T und dem Druck P im Gleichgewicht, so sind ihre freien Enthalpien gleich:

$$G_D = G_{Ad}$$

Im Gleichgewicht bei der Temperatur $T + dT$ und dem Druck $P + dP$ ist analog:

$$G_D + dG_D = G_{Ad} + dG_{Ad}$$

Es folgt also:

$$dG_D = dG_{Ad}$$

Betrachtet man G_D und G_{Ad} als Funktion von P und T , so wird die letzte Gleichung:

$$\left(\frac{\partial G_D}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G_D}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial G_{Ad}}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G_{Ad}}{\partial T}\right)_P dT$$

Mit

$$\left(\frac{\partial G_D}{\partial P}\right)_T = V_D ; \quad \left(\frac{\partial G_D}{\partial T}\right)_P = -S_D ; \quad \left(\frac{\partial G_{Ad}}{\partial P}\right)_T = V_{Ad} ; \quad \left(\frac{\partial G_{Ad}}{\partial T}\right)_P = -S_{Ad}$$

wobei V_D , S_D , V_{Ad} und S_{Ad} das Volumen und die Entropie eines Moles Gas bzw. eines adsorbierten Moles bedeuten. Man erhält:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_D - S_{Ad}}{V_D - V_{Ad}} = \frac{\Delta S_d}{\Delta V}$$

Mit $\Delta G_d = \Delta H_d - T \Delta S_d = 0$ im Gleichgewicht folgt:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_d}{T \Delta V}$$

Für die oben genannte Gleichung ist V_{Ad} gegenüber V_D vernachlässigbar. Werden weiter die Dämpfe bei niedrigen Drücken als ideale Gase ($V_D = RT/P$) betrachtet, so erhält man:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_d}{RT^2} dT$$

Unter der Annahme, daß ΔH_d für konstante Beladung C in einem Bereich ΔT temperaturunabhängig ist, kann die Gleichung integriert werden:

$$\ln P = - \frac{\Delta H_d}{R} \frac{1}{T} + \text{Konst.}$$

Für die untersuchten Adsorptiv-Adsorbens-Paare in einem Temperaturbereich kleiner als 80 K, ist die obere Annahme gerechtfertigt, da die erhaltenen Isosteren ($P = f(T)_C$) aus den Isobaren und Isothermen innerhalb der Meßgenauigkeit Geraden sind (Abb. 6.21 - 6.26).

Die differentiellen Adsorptionsenthalpien wurden aus den Neigungen der Adsorptionsisosteren bestimmt (Tab. 6.3 - 6.8) und sind in Abb. 6.27 - 6.32 als Funktion der Beladung C aufgetragen. Aus den Kurvenverläufen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die größte differentielle Adsorptionswärme entsteht am Anfang der Adsorption. Sie wird durch die Bindung der Adsorptivmoleküle an den aktiven Zentren verursacht.
- Bei der maximalen Beladung nähert sich die differentielle Adsorptionsenthalpie der Kondensationswärme des reinen Adsorptives.

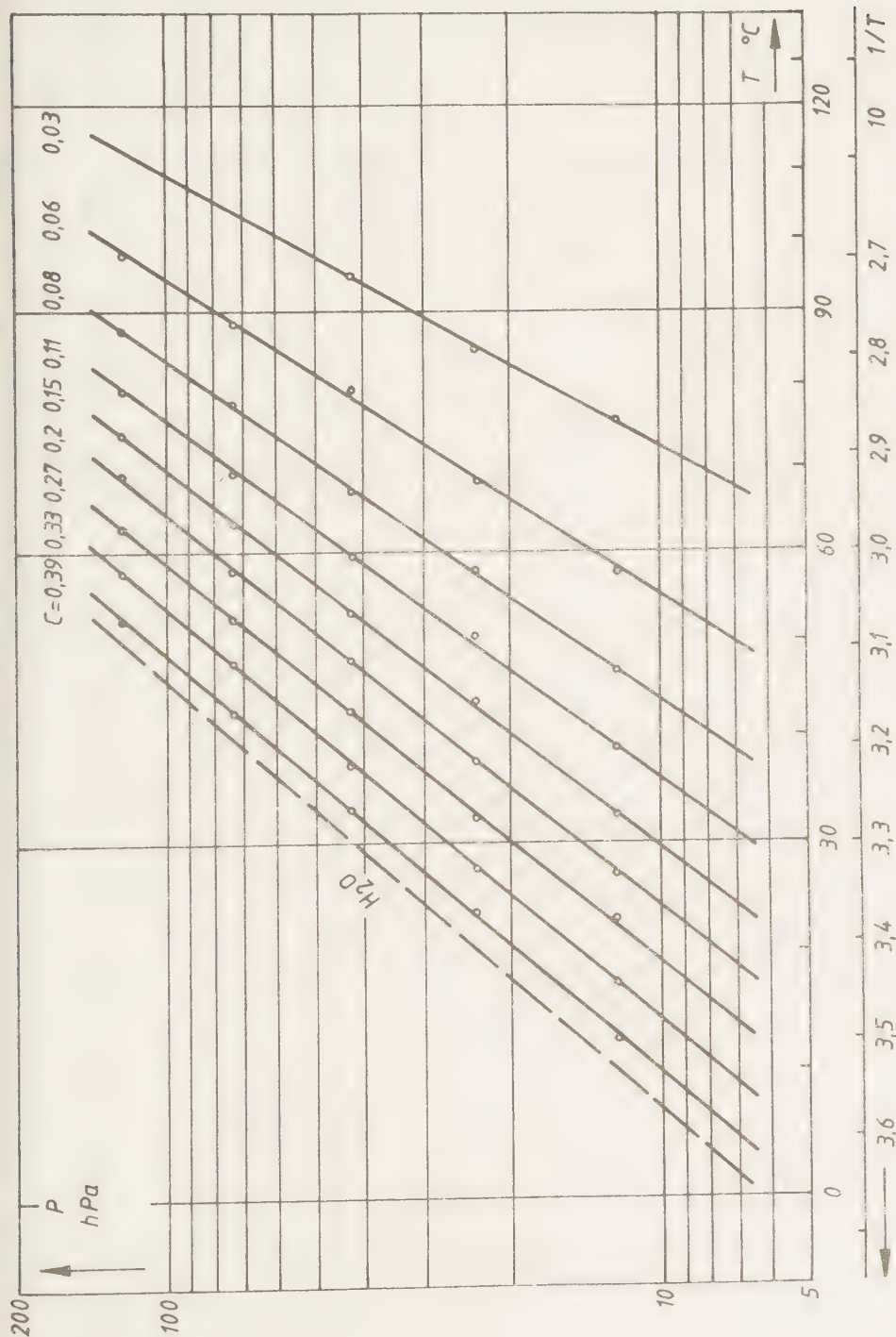


Abb. 6.21 - Isosteren des Paares : Wasserdampf - Trockenperlen N.

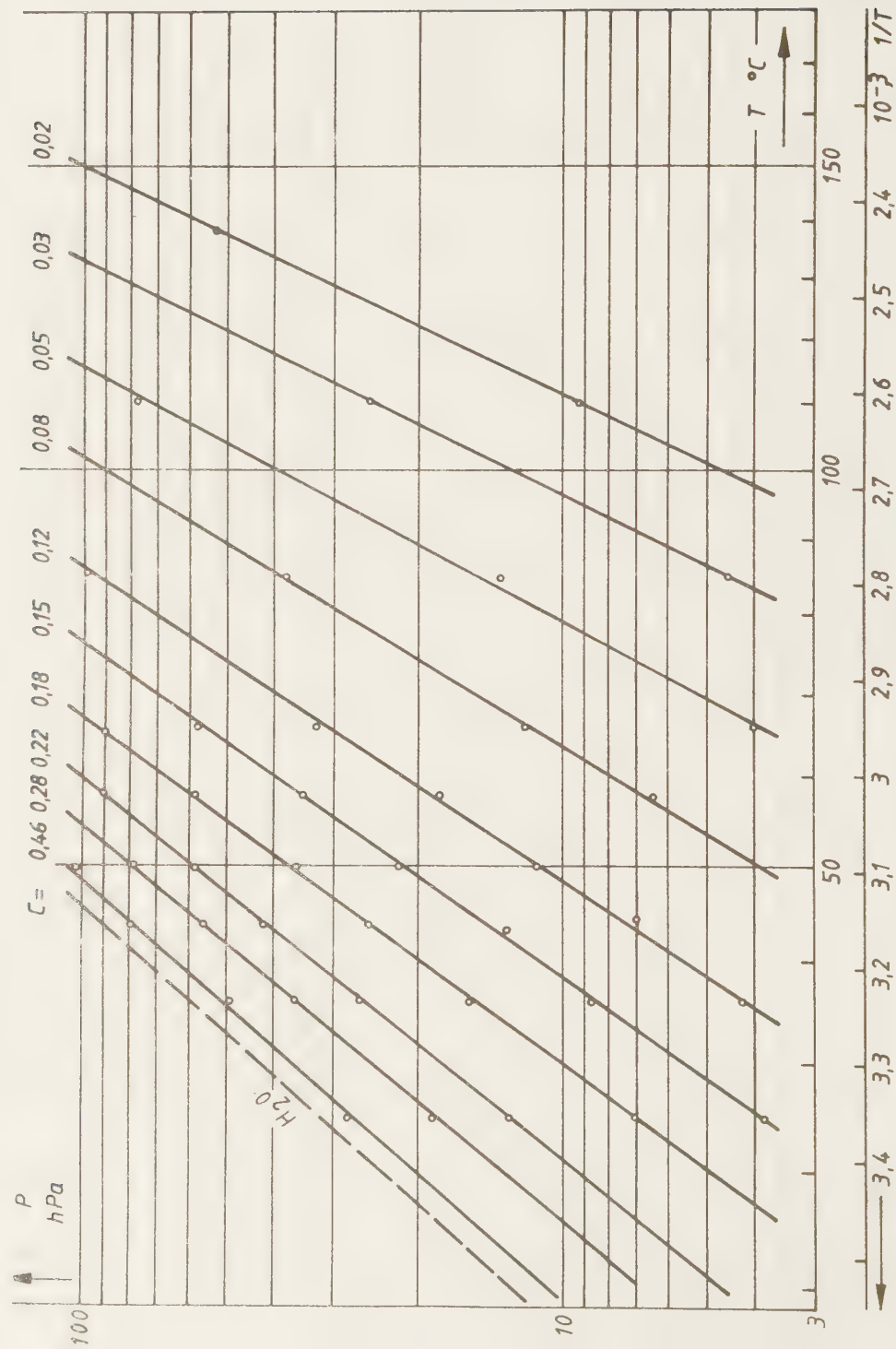


Abb. 6.22 - Isosteren des Paares : Wasserdampf - KC - BR - 1787 / 1 .

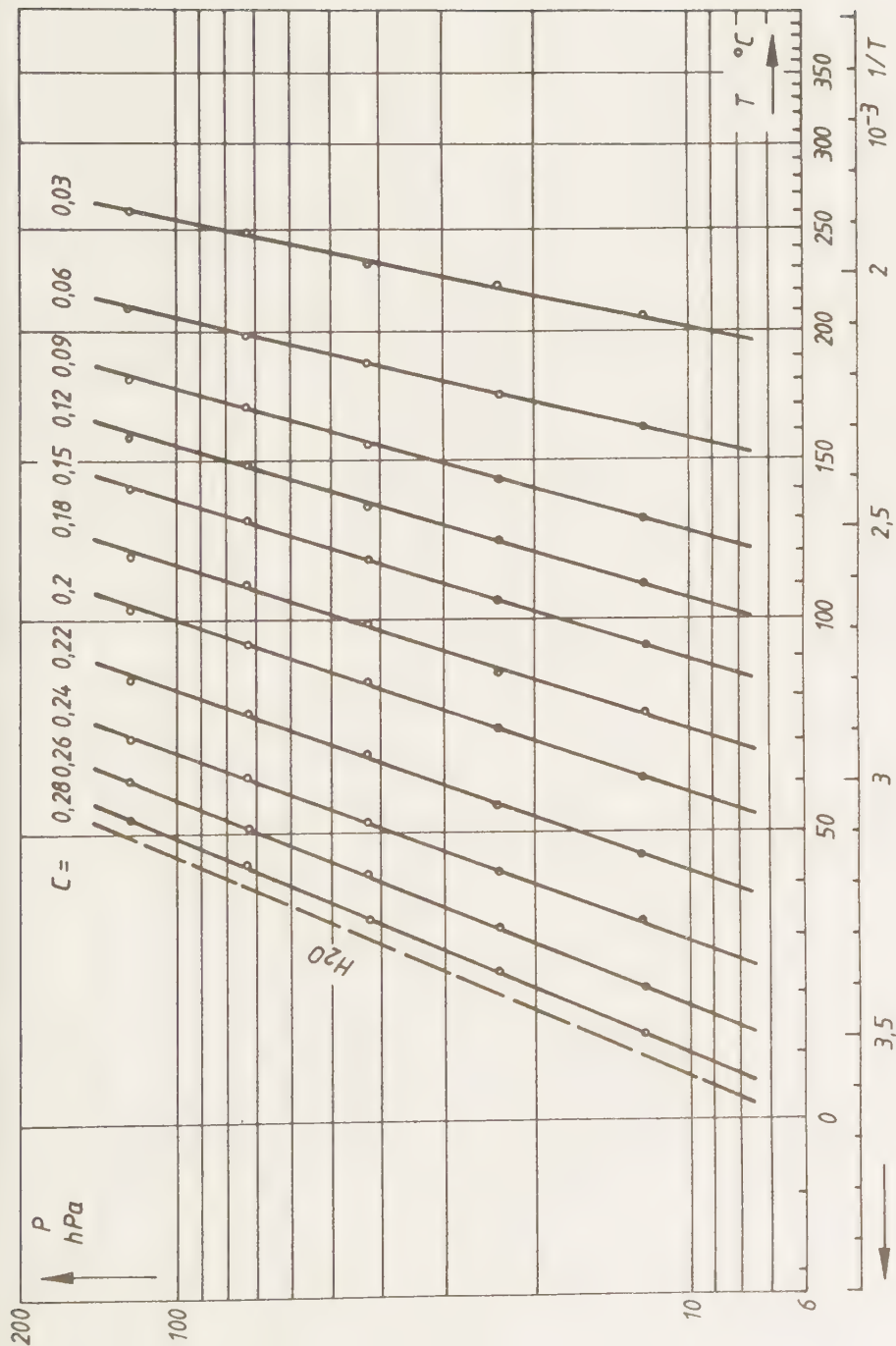


Abb. 6.23 - Isosteren des Paares: Wasserdampf - Molekularsieb 13X (Merck).

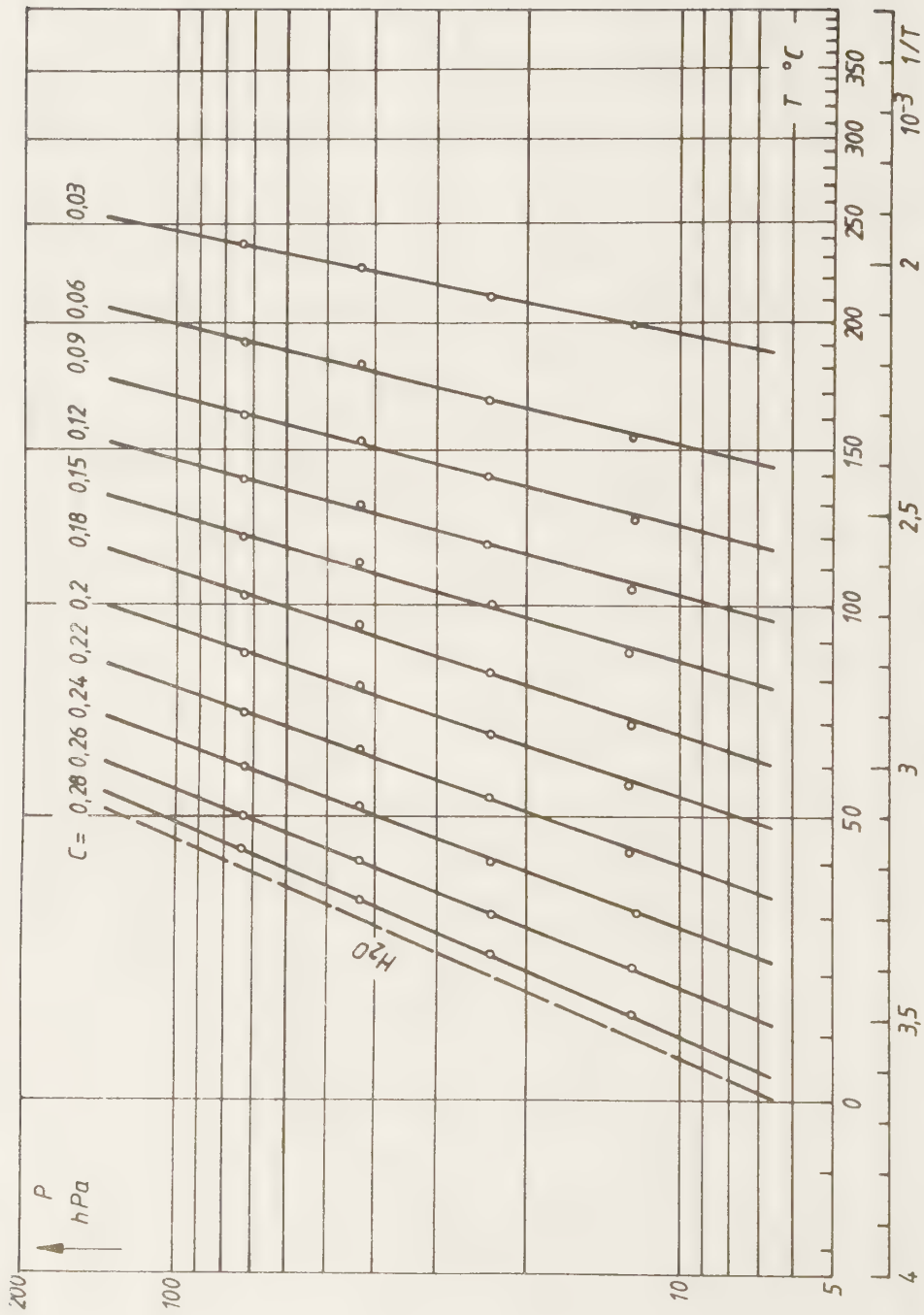


Abb.6.24 - Isosteren des Paares : Wasserdampf - Molekularsieb 13X (Bayer).

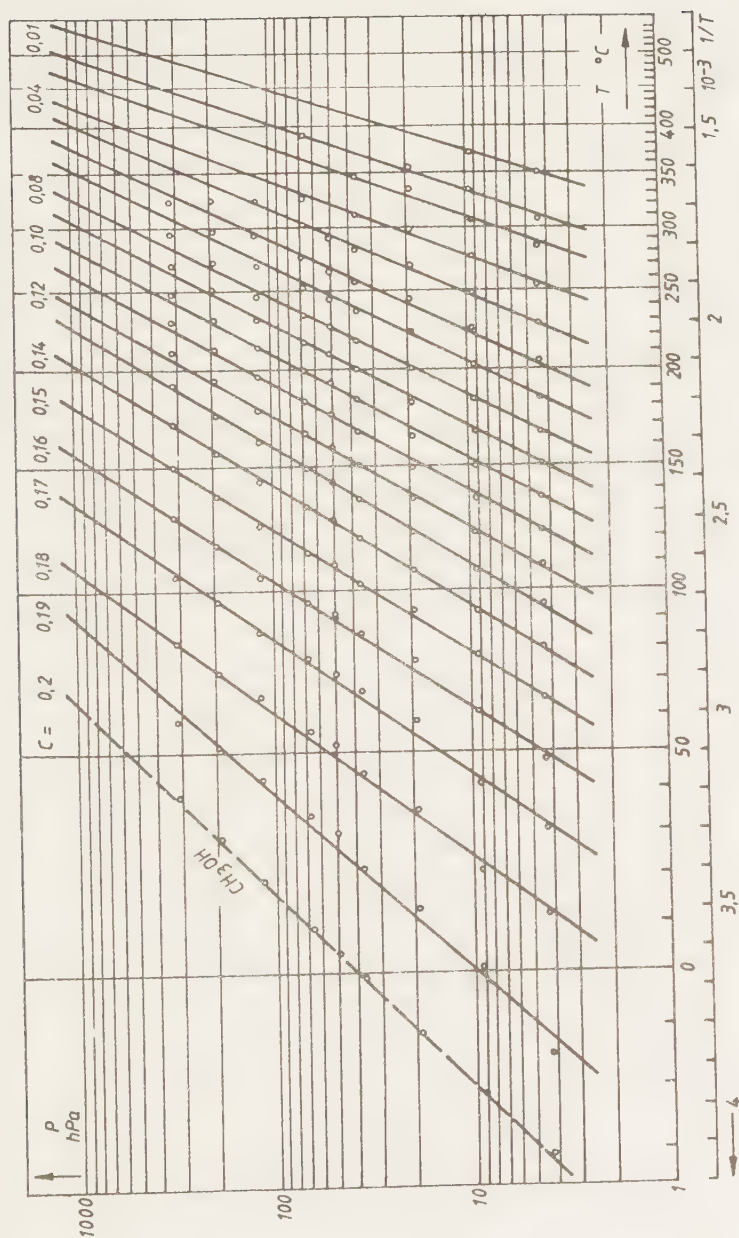


Abb. 6.25 - Isosteren des Paares: Methanol - Molekularsieb 13X (Bayer).

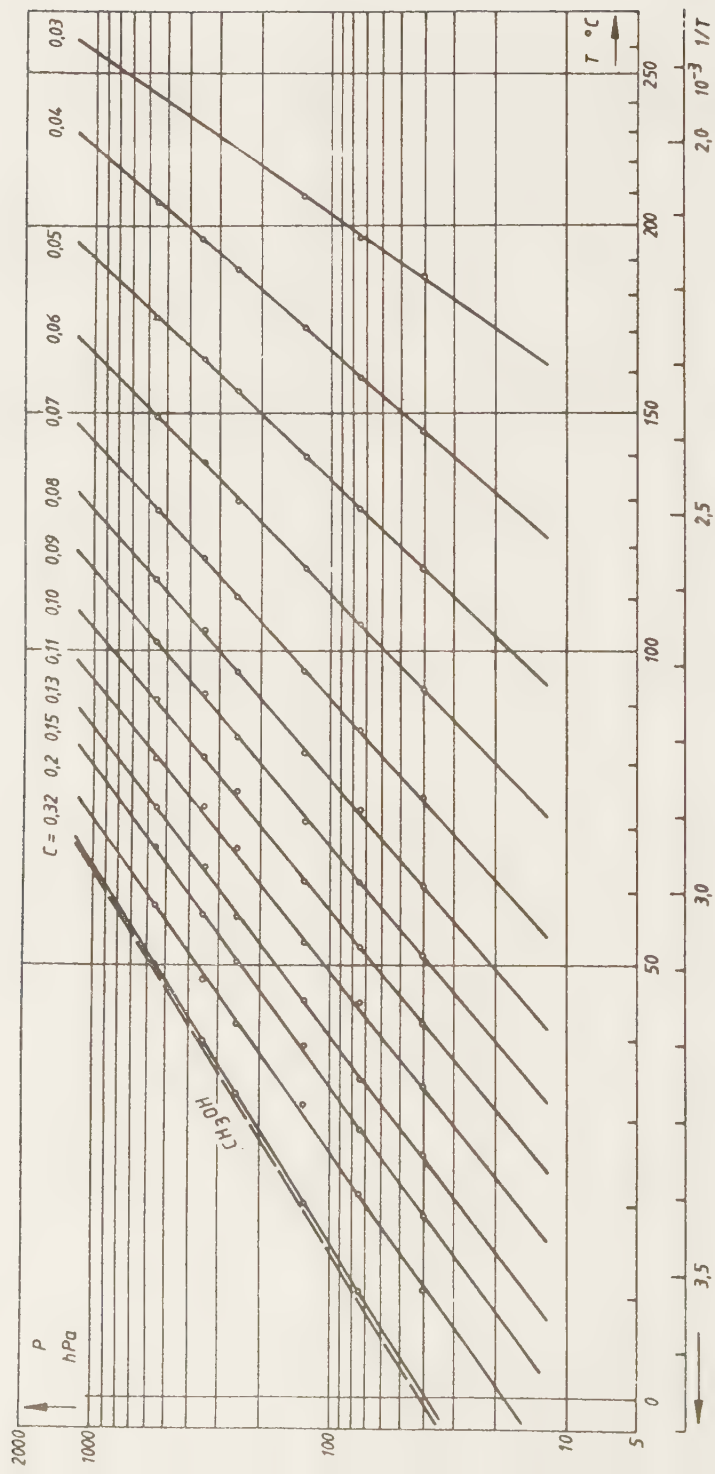


Abb. 6.26 - Isosteren des Paares: Methanol - Trockenperlen N.

C g _W /g _T	ΔH_d J/g _W	$\pm \Delta(\Delta H_d)$	ΔH_i J/g _T	$\pm \Delta(\Delta H_i)$
0,01	--	--	37	3
0,02	3492	300	72	6
0,03	3333	300	107	9
0,04	3288	230	140	11
0,05	3150	113	172	13
0,06	3130	62	204	14
0,07	3074	61	235	14
0,08	3016	60	265	15
0,09	2948	162	295	16
0,10	2934	100	325	17
0,11	2870	97	354	18
0,12	2845	80	383	19
0,13	2823	71	411	20
0,14	2786	61	439	21
0,15	2765	55	467	21
0,16	2712	38	495	22
0,17	2676	24	522	22
0,18	2651	27	549	22
0,19	2628	26	575	22
0,20	2625	32	602	23
0,21	2620	32	628	23
0,22	2625	45	654	23
0,23	2619	39	680	24
0,24	2591	26	706	24
0,25	2561	24	732	24
0,26	2565	23	758	25
0,27	2555	13	783	25
0,28	2551	5	809	25
0,29	2518	22	834	25
0,30	2526	14	859	25
0,31	2507	15	884	25
0,32	2502	18	909	26
0,33	2479	15	934	26
0,34	2482	13	959	26
0,35	2470	22	983	26
0,36	2454	22	1008	26
0,37	2452	29	1023	27
0,38	2454	32	1057	27
0,39	2439	24	1087	27
0,40	--	--	1106	27
0,4067	--	-	1123	30

Tab. 6.3 - Differentielle und integrale Adsorptionseenthalpien von Wasserdampf an Trockenperlen N.

C g _W /g _M	ΔH_d J/g _W	$\pm \Delta(\Delta H_d)$	ΔH_i J/g _M	$\pm \Delta(\Delta H_i)$
0,01	4264	--	43	1
0,02	4206	164	86	3
0,03	4171	142	127	4
0,04	4076	3	168	5
0,05	4052	178	208	6
0,06	3884	112	247	7
0,07	3851	100	285	8
0,08	3658	183	322	10
0,09	3556	103	359	11
0,10	3513	88	395	12
0,11	3504	133	430	14
0,12	3291	99	464	15
0,13	3231	97	497	16
0,14	3249	130	530	17
0,15	3164	101	562	18
0,16	3253	85	593	19
0,17	3051	55	624	19
0,18	2934	53	654	20
0,19	2853	43	683	20
0,20	2789	36	712	21
0,21	2746	27	739	21
0,22	2682	20	766	21
0,23	2642	17	792	22
0,24	2548	140	819	22
0,25	2547	10	845	22
0,26	2566	20	870	23
0,27	2552	17	896	23
0,28	2535	10	921	23
0,29	2520	9	946	23
0,30	2509	15	971	23
0,31	2494	24	996	23
0,32	2492	37	1021	24
0,33	2476	50	1046	24
0,34	2471	57	1071	25
0,35	2468	67	1095	25
0,36	2458	76	1120	26
0,37	2451	83	1145	27
0,38	2447	91	1169	28
0,39	2440	95	1194	28
0,40	2435	97	1218	29
0,41	2433	97	1243	30
0,42	2437	97	1268	31
0,43	2428	95	1292	32
0,44	2429	95	1317	33
0,45	2434	88	1341	34
0,46	2442	78	1366	35
0,47	2449	71	1391	36
0,48	2472	54	1415	26
0,49	2497	32	1440	37
0,50	2545	92	1464	37
0,51	--	--	1489	38
0,513	--	--	1497	40

Tab. 6.4 - Differentielle und integrale Adsorptionseenthalpien von Wasserdampf am KC-BR 1787/1.

C	ΔH_d	$\pm \Delta(\Delta H_d)$	ΔH_i	$\pm \Delta(\Delta H_i)$
g_W/g_M	J/g _W		J/g _M	
0,01	5527	55	56	0,6
0,02	5206	73	110	1
0,03	5148	154	161	2
0,04	4816	294	211	4
0,05	4590	119	258	6
0,06	4409	75	303	7
0,07	4270	32	345	8
0,08	3982	48	386	8
0,09	3800	72	425	9
0,10	3681	74	462	10
0,11	3609	90	499	10
0,12	3546	96	534	11
0,13	3527	74	570	12
0,14	3507	60	604	13
0,15	3402	65	639	13
0,16	3406	99	673	14
0,17	3302	89	706	15
0,18	3278	82	739	16
0,19	3193	42	771	17
0,20	3106	34	802	17
0,21	3022	36	833	17
0,22	3898	23	863	18
0,23	2920	23	892	18
0,24	2769	36	920	18
0,25	2758	40	948	18
0,26	2618	37	974	19
0,27	2531	20	1000	19
0,28	2447	20	1024	19
0,29	2411	48	1048	20
0,30	--	--	1073	20

Tab. 6.5 - Differentielle und integrale Adsorptionseenthalpien von Wasserdampf am Molekularsieb 13X (Merck).

C g _W /g _M	ΔH_d J/g _W	$\pm \Delta(\Delta H_d)$	ΔH_i J/g _M	$\pm \Delta(\Delta H_i)$
0,01	--	--	53	1
0,02	5117	189	104	3
0,03	4741	147	153	4
0,04	4487	130	199	5
0,05	4444	146	244	7
0,06	4270	200	286	9
0,07	4033	153	328	10
0,08	3958	174	368	12
0,09	3914	203	407	14
0,10	3850	261	446	16
0,11	3793	276	448	19
0,12	3692	243	523	21
0,13	3592	226	558	24
0,14	3475	212	594	26
0,15	4414	247	628	28
0,16	3368	185	662	30
0,17	3289	157	696	32
0,18	3252	159	728	34
0,19	3172	114	760	35
0,20	3051	137	992	36
0,21	3001	132	822	38
0,22	2969	178	852	39
0,23	2882	178	881	41
0,24	2849	148	910	43
0,25	2799	114	938	44
0,26	2703	100	565	45
0,27	2617	83	994	46
0,28	2548	43	1020	46
0,29	2537	30	1046	47
0,30	--	--	1055	48

Tab. 6.6 - Differentielle und integrale Adsorptionseenthalpien von Wasserdampf am Molekularsieb 13X (Bayer).

C g_{Me}/g_M	ΔH_d J/ g_{Me}	$\pm \Delta(\Delta H_d)$	ΔH_i J/ g_M	$\pm \Delta(\Delta H_i)$
0,01	--	--	38	2
0,02	--	--	73	5
0,03	2949	271	105	8
0,04	2930	178	134	10
0,05	2752	93	161	11
0,06	2502	120	186	12
0,07	2264	95	210	13
0,08	2210	55	233	14
0,09	2154	38	255	15
0,10	2092	35	275	15
0,11	2048	34	295	15
0,12	2005	30	315	16
0,13	1975	25	335	16
0,14	1934	25	354	16
0,15	1891	32	373	16
0,16	1825	45	391	17
0,17	1705	46	409	17
0,18	1563	42	425	18
0,19	1432	31	440	18
0,20	1223	41	451	19

Tab. 6.7 - Differentielle und integrale Adsorptionseenthalpien von Methanol am Molekularsieb 13X (Bayer).

C g_{Me}/g_T	ΔH_d J/g_{Me}	$\pm \Delta(\Delta H_d)$	ΔH_i J/g_T	$\pm \Delta(\Delta H_i)$
0,01	--	--	29	0,9
0,02	--	--	56	1
0,03	2456	91	81	2
0,04	2205	33	103	3
0,05	1989	17	124	3
0,06	1876	13	144	3
0,07	1788	20	162	3
0,08	1681	23	179	4
0,09	1596	26	196	4
0,10	1554	17	212	4
0,11	1501	32	227	4
0,12	1460	16	242	5
0,13	1439	16	256	5
0,14	1421	20	270	5
0,15	1415	24	285	5
0,16	1393	28	298	5
0,17	1380	35	312	6
0,18	1366	38	326	6
0,19	1353	39	339	6
0,20	1323	34	353	7
0,21	1321	40	366	7
0,22	1307	33	379	7
0,23	1297	29	392	8
0,24	1294	26	405	8
0,25	1284	23	418	8
0,26	1274	20	431	8
0,27	1265	23	444	9
0,28	1251	19	456	9
0,29	1249	16	469	9
0,30	1234	12	481	9
0,31	1217	12	493	9
0,32	1225	9	506	9
0,33	1215	--	518	9
0,338	--	--	528	10

Tab. 6.8 - Differentielle und integrale Adsorptionseenthalpien von Methanol an Trockenperlen N.

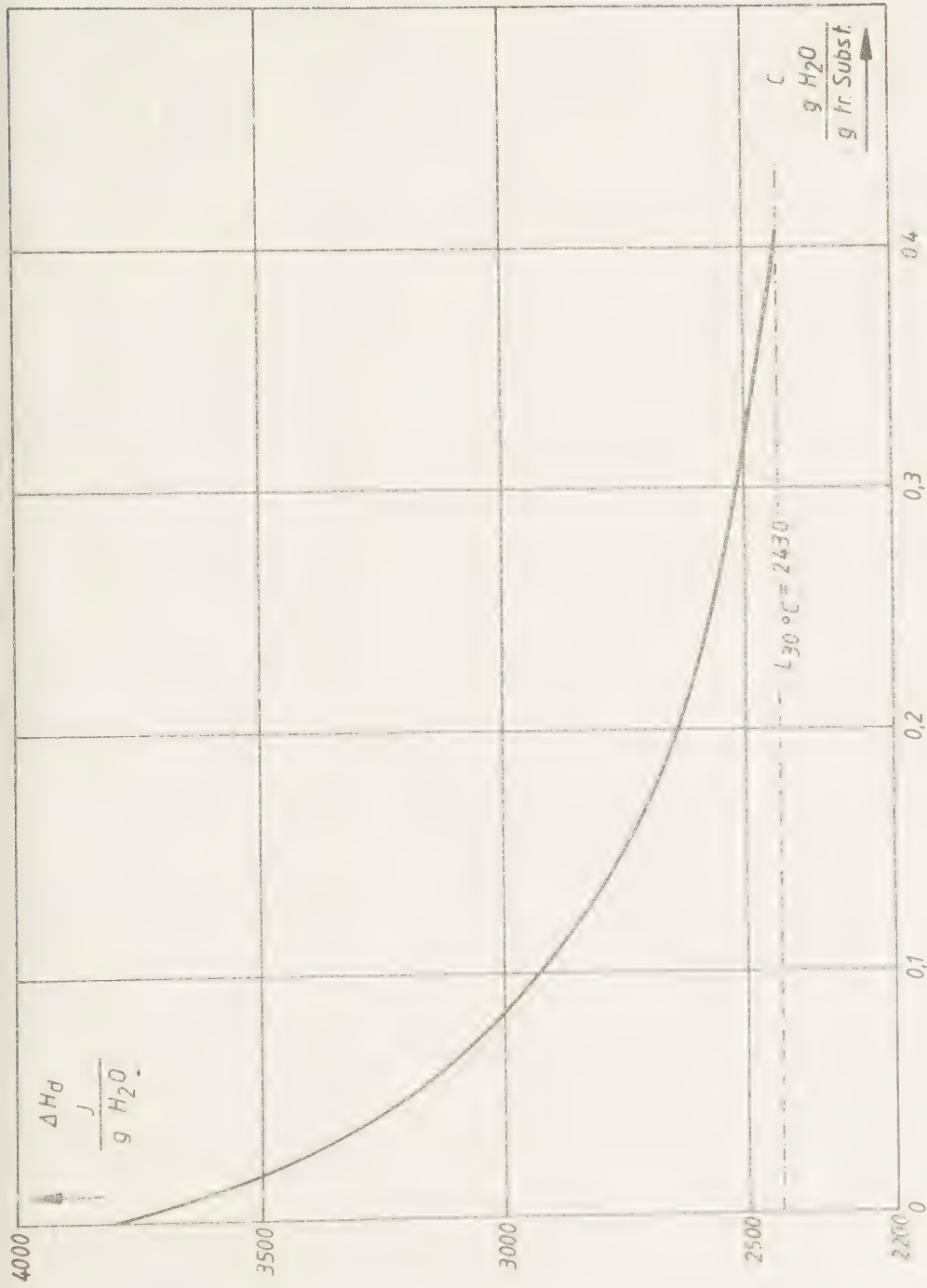


Abb. 6.27 · Differentielle Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf an Trockenperlen N



Abb. 6.28 - Differentielle Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf am KC-BR 1787/1.

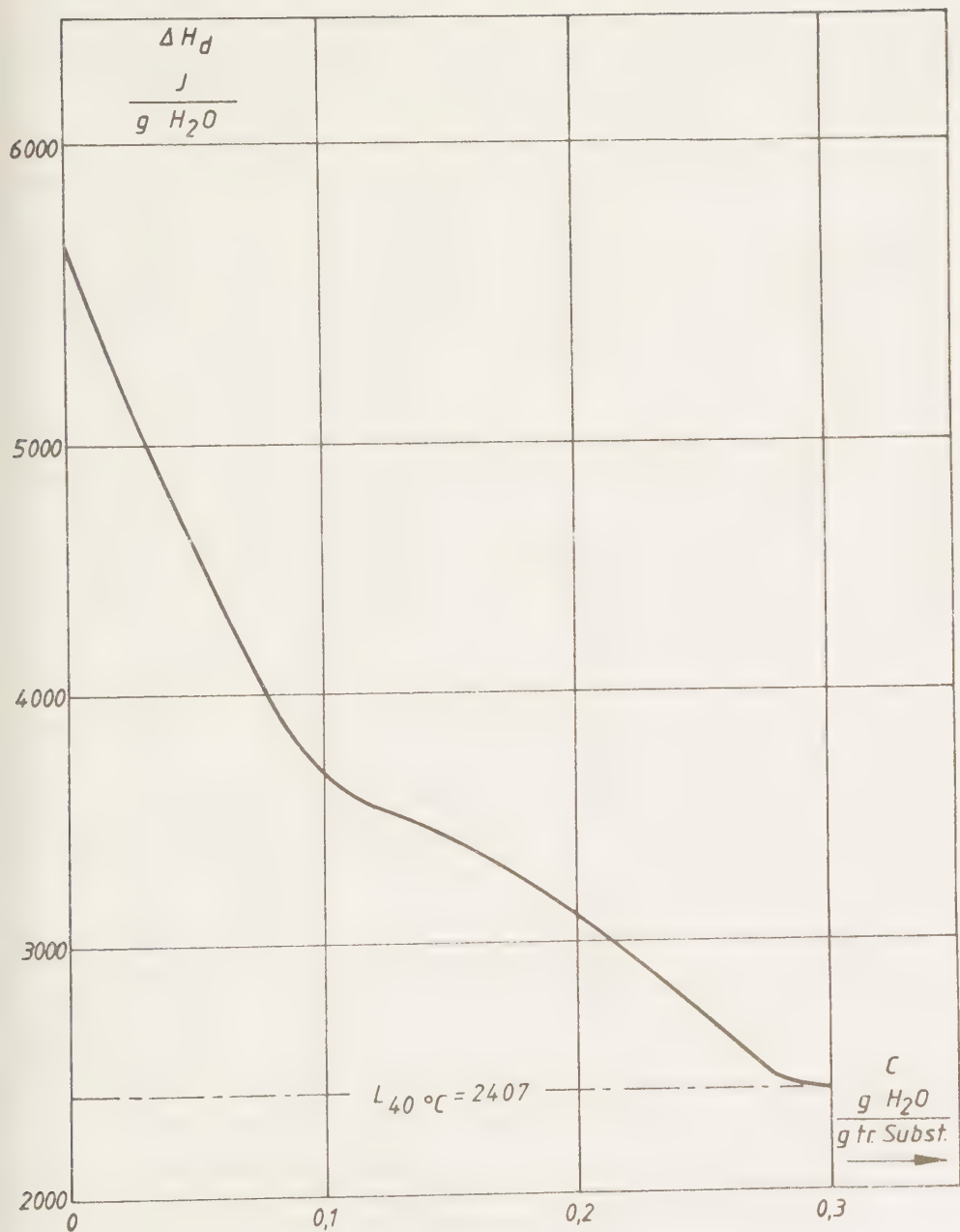


Abb. 6.29 - Differentielle Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf am Molekulsieb 13X (Merck).

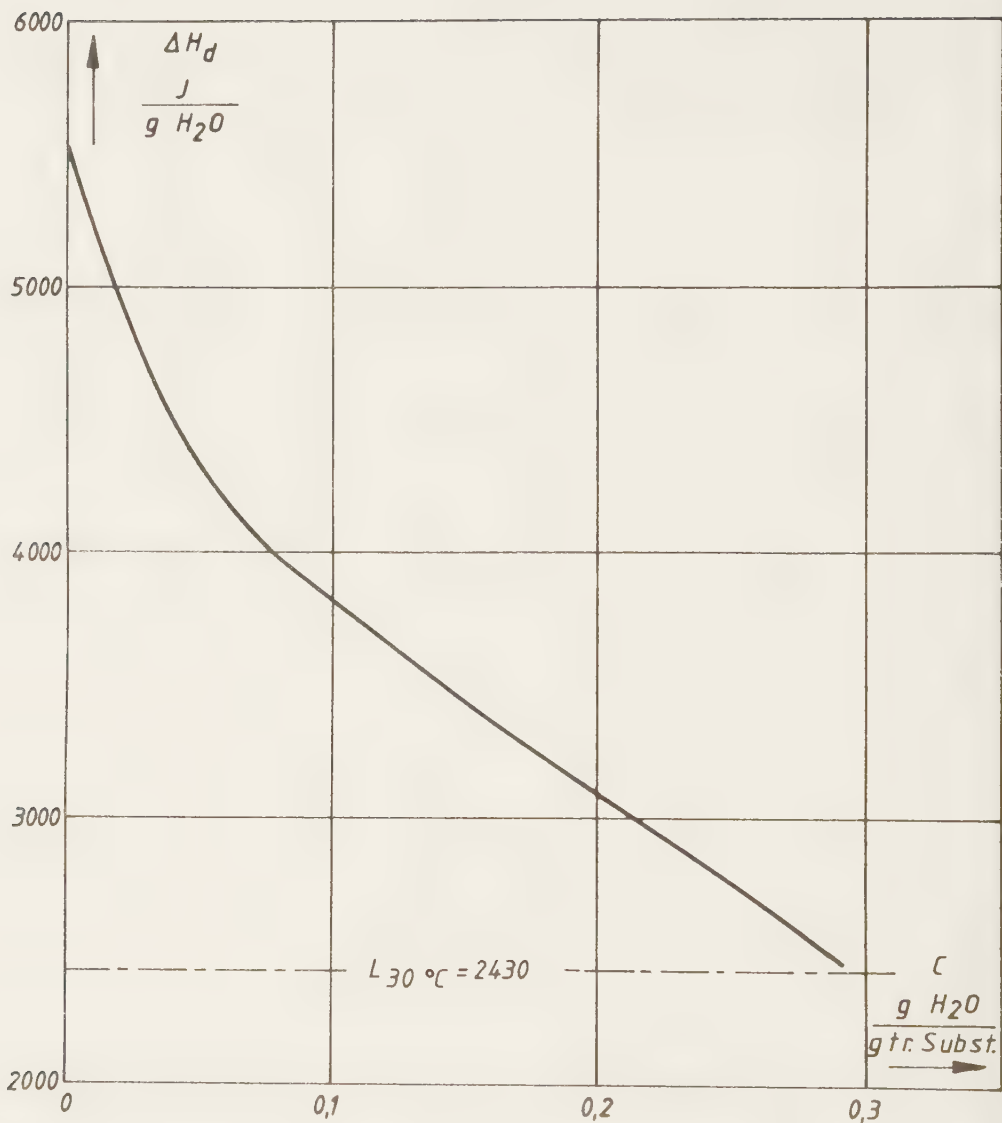


Abb.6.30 - Differentielle Adsorptionseenthalpie von Wasserdampf am Molekularsieb 13 X (Bayer).

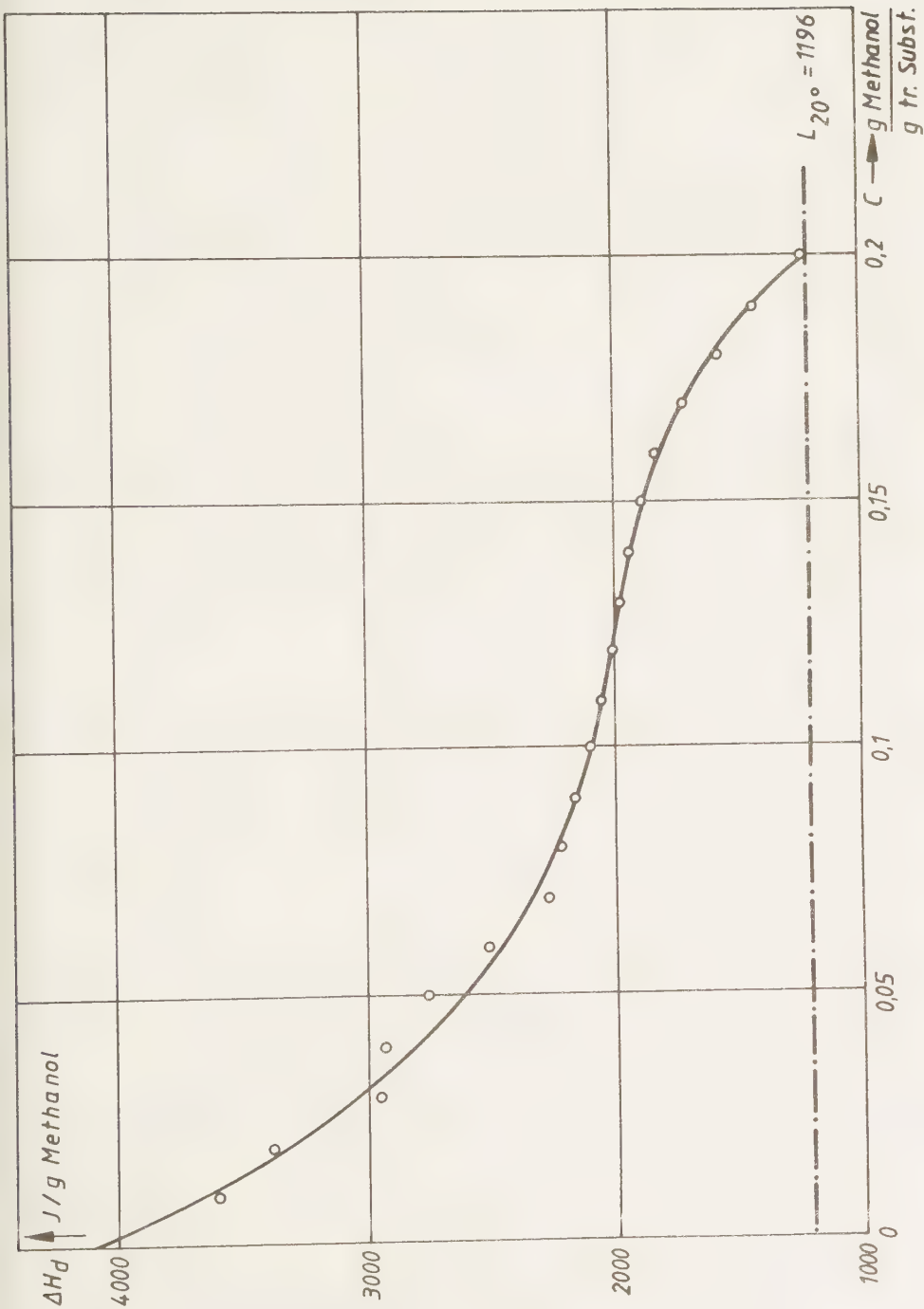


Abb. 6.31 – Differentielle Adsorptionsenthalpie von Methanol

an Molekularsieb 13X (Bayer)

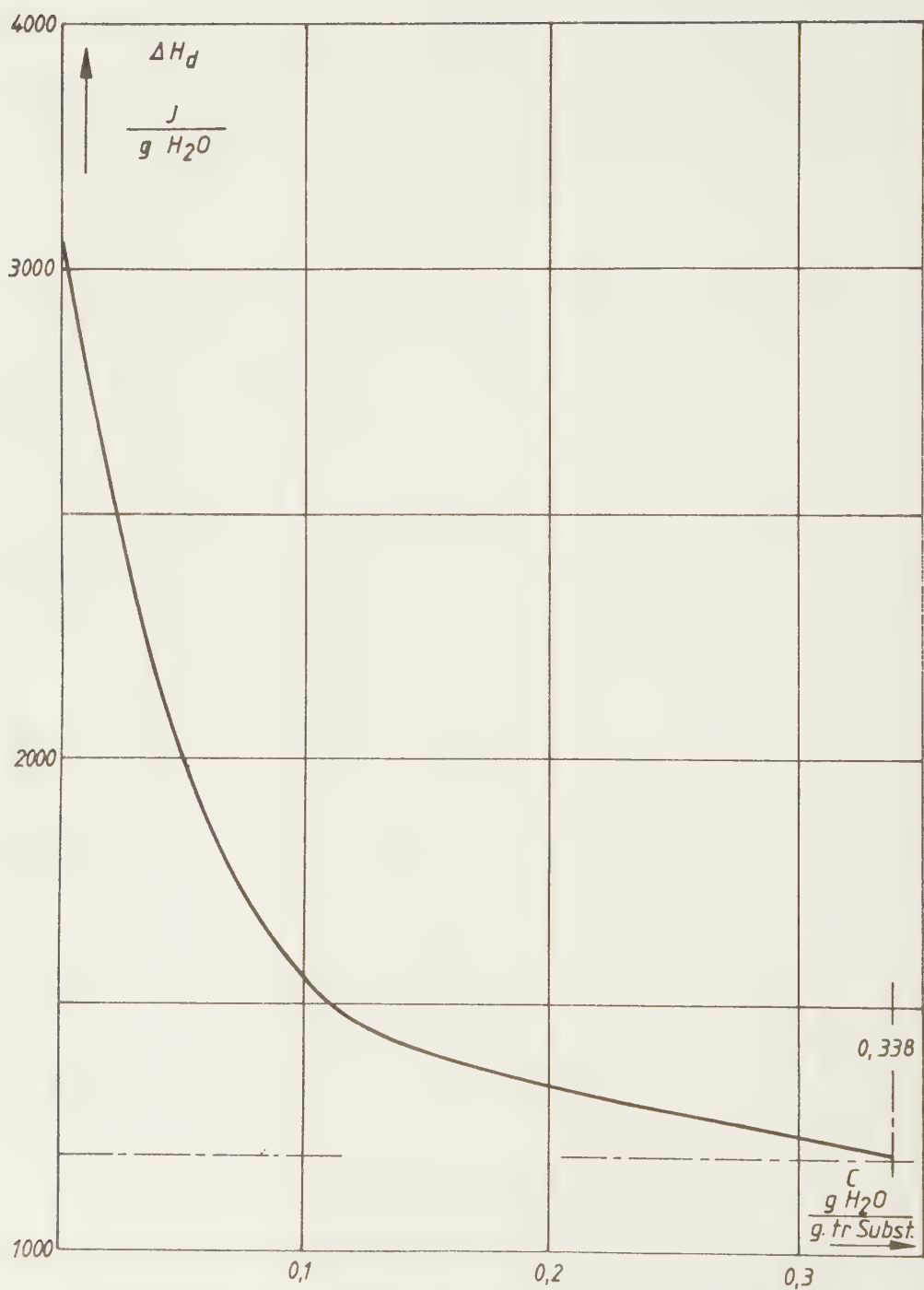


Abb.6.32 - Differentielle Adsorptionsenthalpie von Methanol an Trockenperlen N.

6.6 Integrale Adsorptionseenthalpie

Die integrale Adsorptionseenthalpie ΔH_i wurde durch Integration der differentiellen Adsorptionseenthalpie bezüglich der Beladung C zwischen den Grenzen $C = 0$ und C bestimmt:

$$\Delta H_i = \int_0^C \Delta H_d(C) dC$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 - 6.8 angegeben und in Abbildung 6.33 - 6.38 aufgetragen.

Unter der Annahme, daß die integrale Adsorptionseenthalpie ΔH_i nur beladungsabhängig ist, läßt sie sich in einen temperaturabhängigen Kondensations- und Bindungsanteil trennen:

$$\Delta H_i(C) = C L(T) + \Delta H_{i,b}(C,T)$$

Daraus folgt für das Wasserdampf-Molekularsieb 13X (Merck)-Paar bei einem Taupunkt von 10 °C:

$$\begin{aligned} \Delta H_{i,b}(C, 10^\circ \text{C}) &= \Delta H_i(C) - C L(10^\circ \text{C}) \\ &= 1073 - (0,3 \cdot 2478) \text{ J/g tr. Subst.} \\ &= 329 \text{ J/g tr. Subst.} \end{aligned}$$

Die mit einem Kalorimeter ermittelte Bindungsenergie war von der Größenordnung 300 J/g tr. Subst.

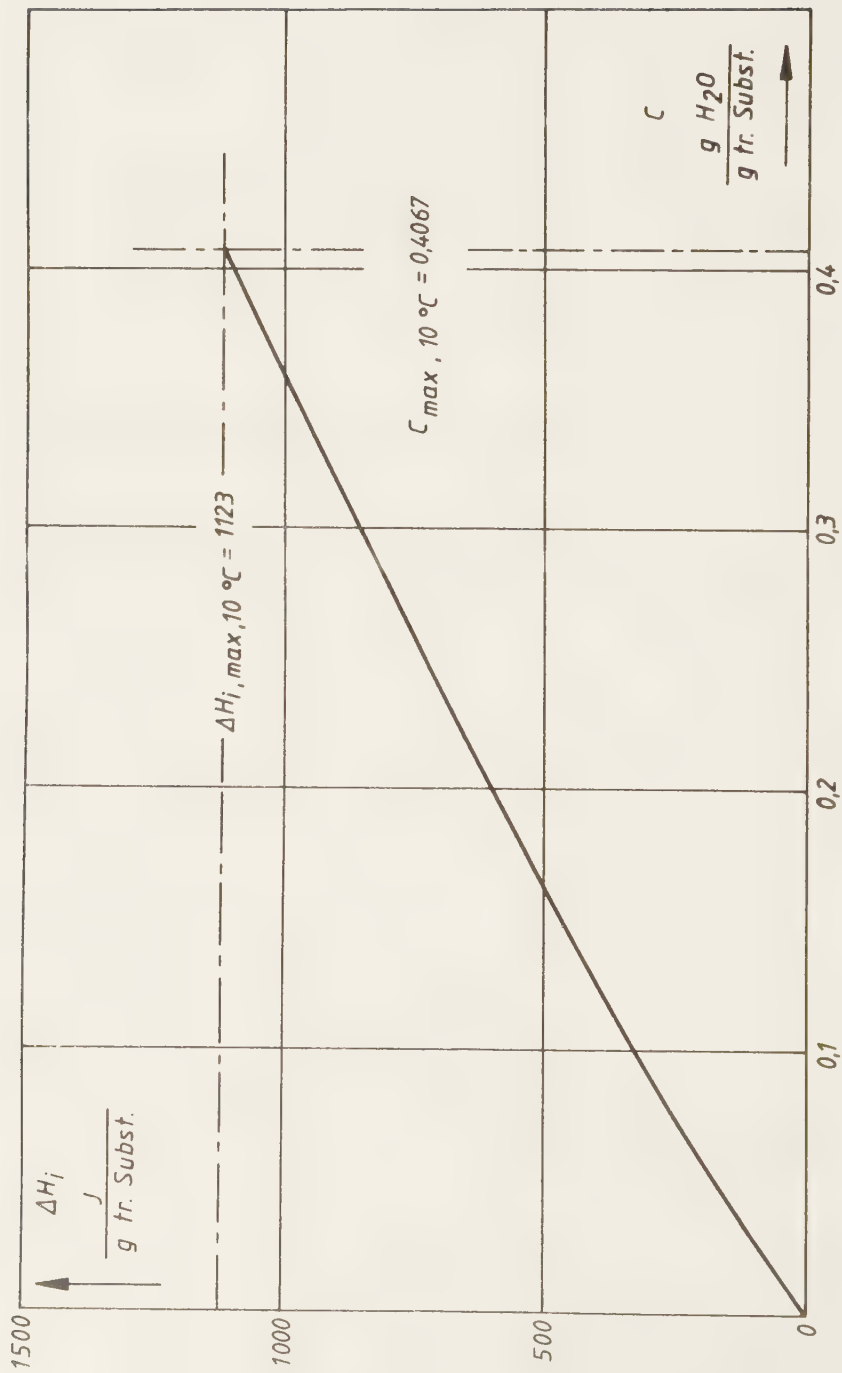


Abb. 6.33 - Integrale Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf an Trockenperlen N

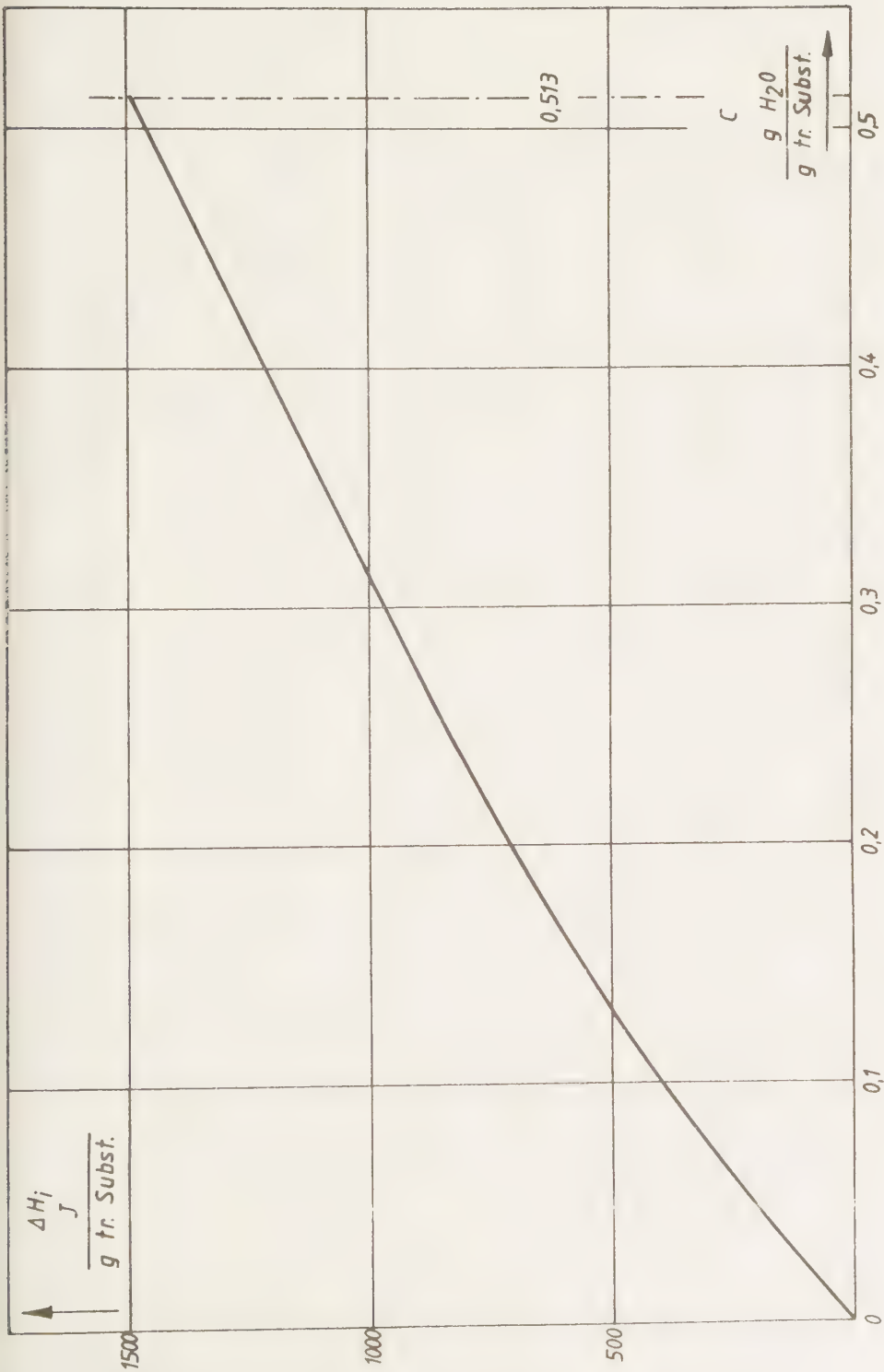


Abb. 6.34 - Integrale Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf am KC-BR-1787/1.

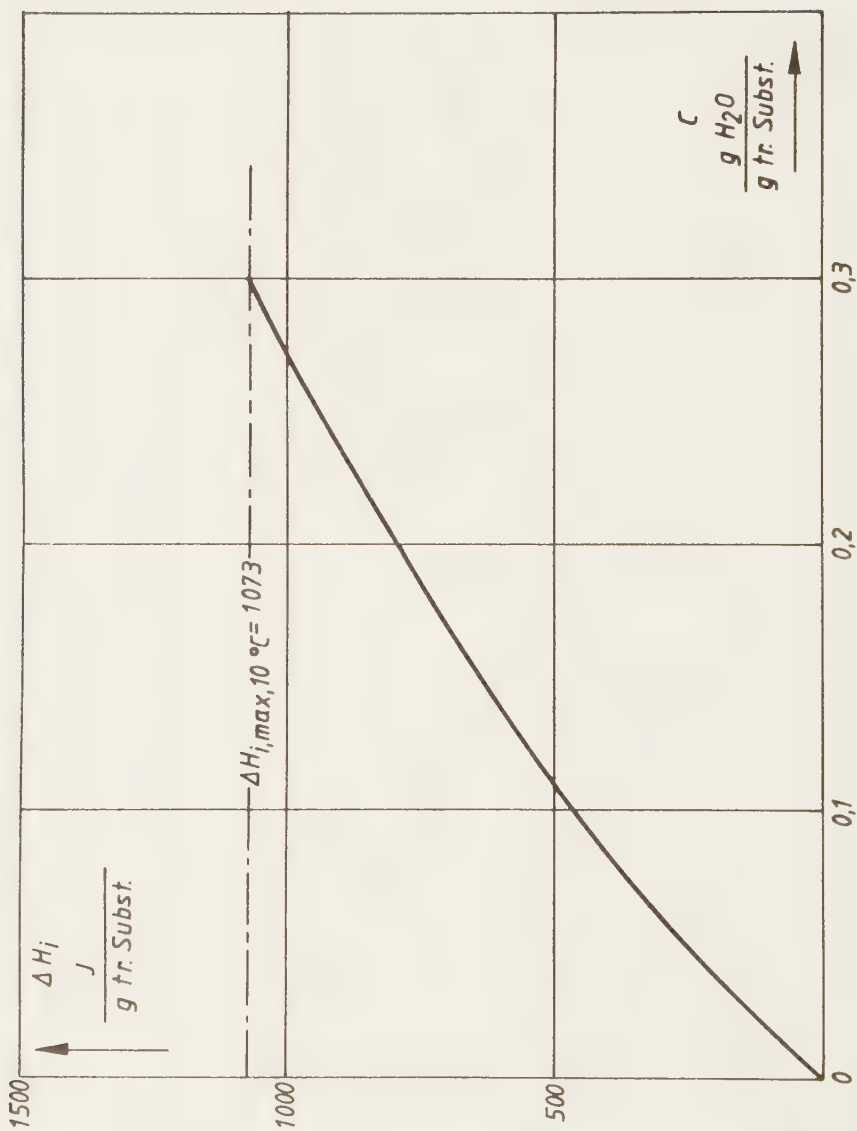


Abb. 6.35 - Integrale Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf am Molekularsieb 13 X (Merck).

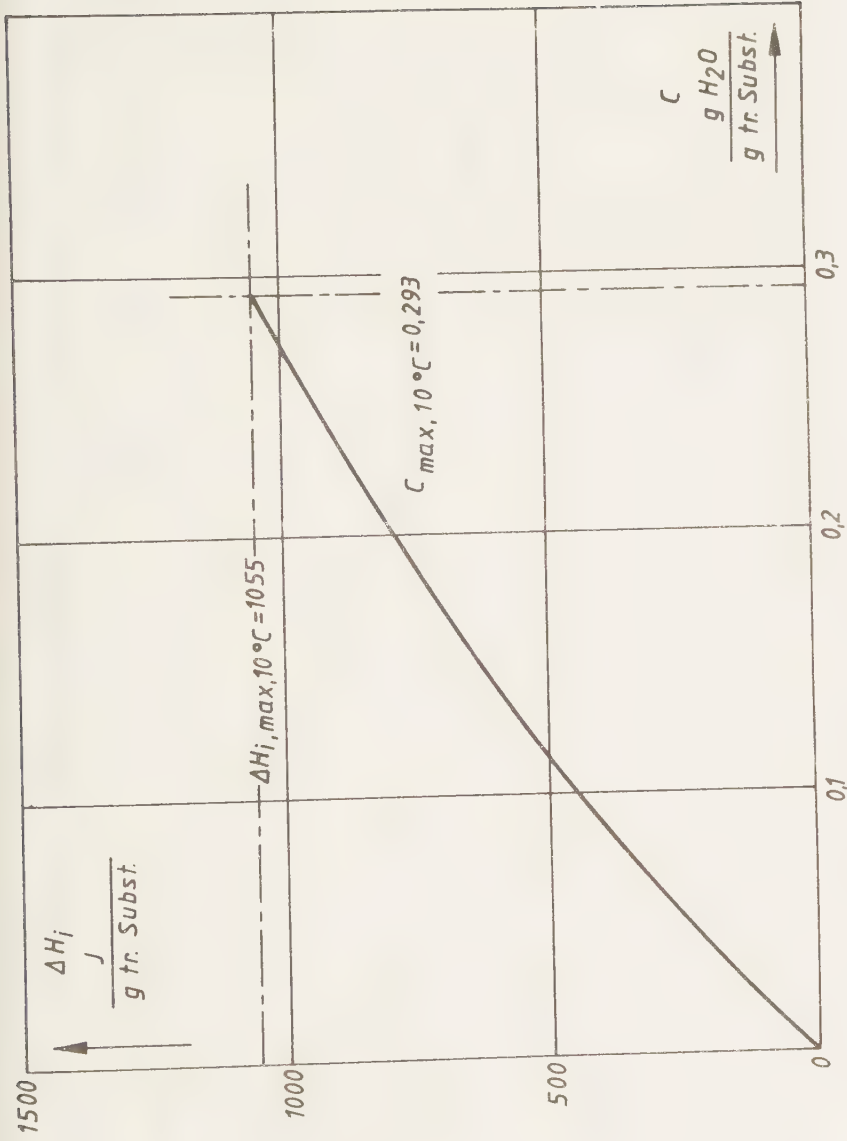


Abb. 6.36 - Integrale Adsorptionseenthalpie von Wasserdampf am Molekularsieb 13X (Bayer).

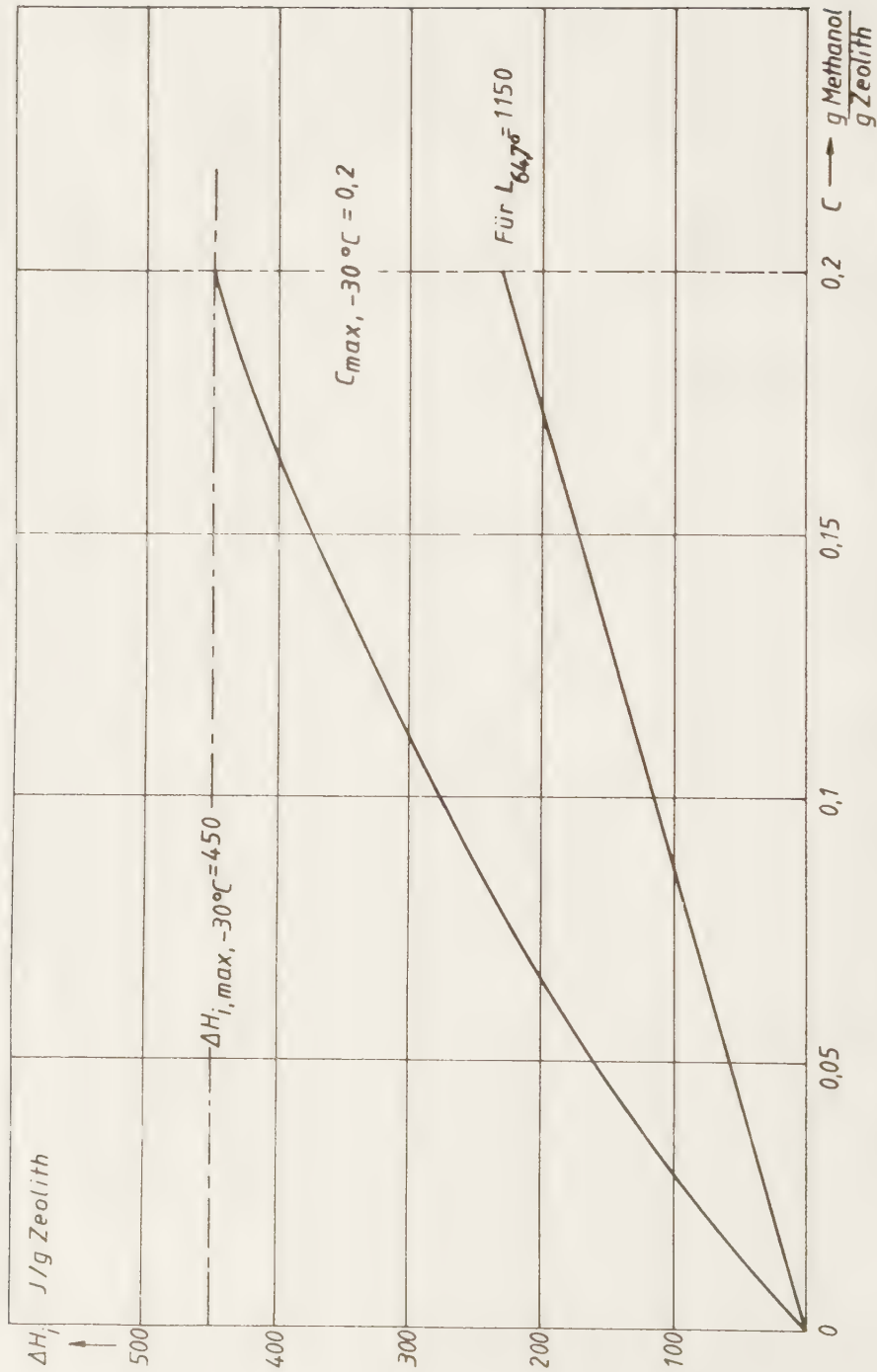


Abb. 6.37 - Integrale Adsorptionsenthalpie von Methanol am M.13X (Bayer).

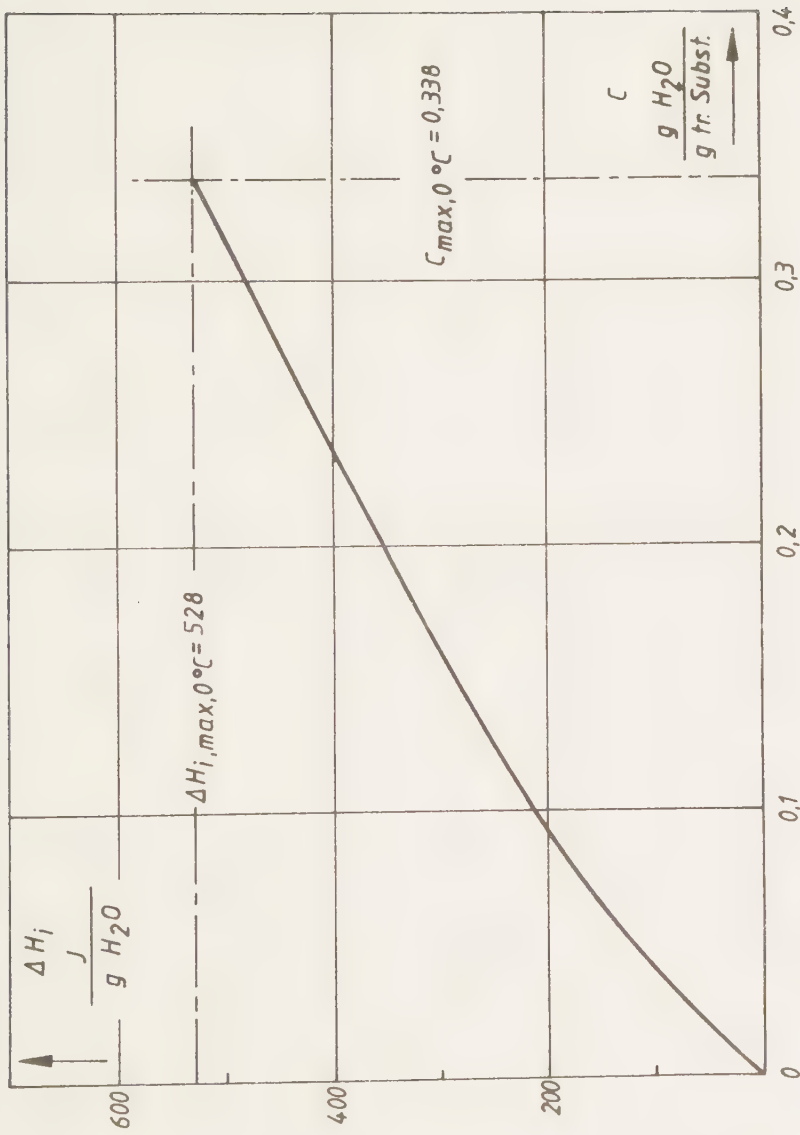


Abb. 6.38 - Integrale Adsorptionsenthalpie von Methanol an Trockenperlen N.

6.7 Bestimmung der Adsorptionseenthalpie und -entropie nach Dubinin

6.7.1 Differentielle Adsorptionseenthalpie

Für das Wasserdampf-Trockenperlen N-System folgt aus Gleichung (4-9) für $n = 1$ und $C < C_{\max, T}$:

$$\Delta H_d = L + \frac{1}{k} \left(\alpha'_i T - \ln \frac{C}{W_0 p_{T_i}} - \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} \right) \quad (6-11)$$

$$\text{Wobei } \alpha'_i = \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i(T - T_i)}$$

Mit den bekannten Werten von k , W_0 (Tab. 6.2) und α_i , p_{T_i} (Abb. 6.8 - 6.9) und für eine vorgegebene Temperatur T kann ΔH_d bestimmt werden. Abb. 6.39 zeigt die differentielle Adsorptionswärme als Funktion der Beladung C für $T = 30^\circ \text{C}$.

Erreicht C ihren maximalen Wert $C_{\max, T} = W_0 p_{T_i} [1 - \alpha_i(T - T_i)]$, so folgt aus Gleichung (4-9):

$$\Delta H_d = L$$

Für $n > 1$ und $C = C_{\max, T}$ divergiert ΔH_d in Gleichung (4-9). Dies steht in Widerspruch zur Erfahrung. Bei der maximalen Beladung sollte sich ΔH_d einem endlichen Wert nähern. Die Abb. 6.40 zeigt den Verlauf der differentiellen Adsorptionseenthalpie von Methanol am Molekularsieb 13X ($n = 2$) als Funktion der Beladung.

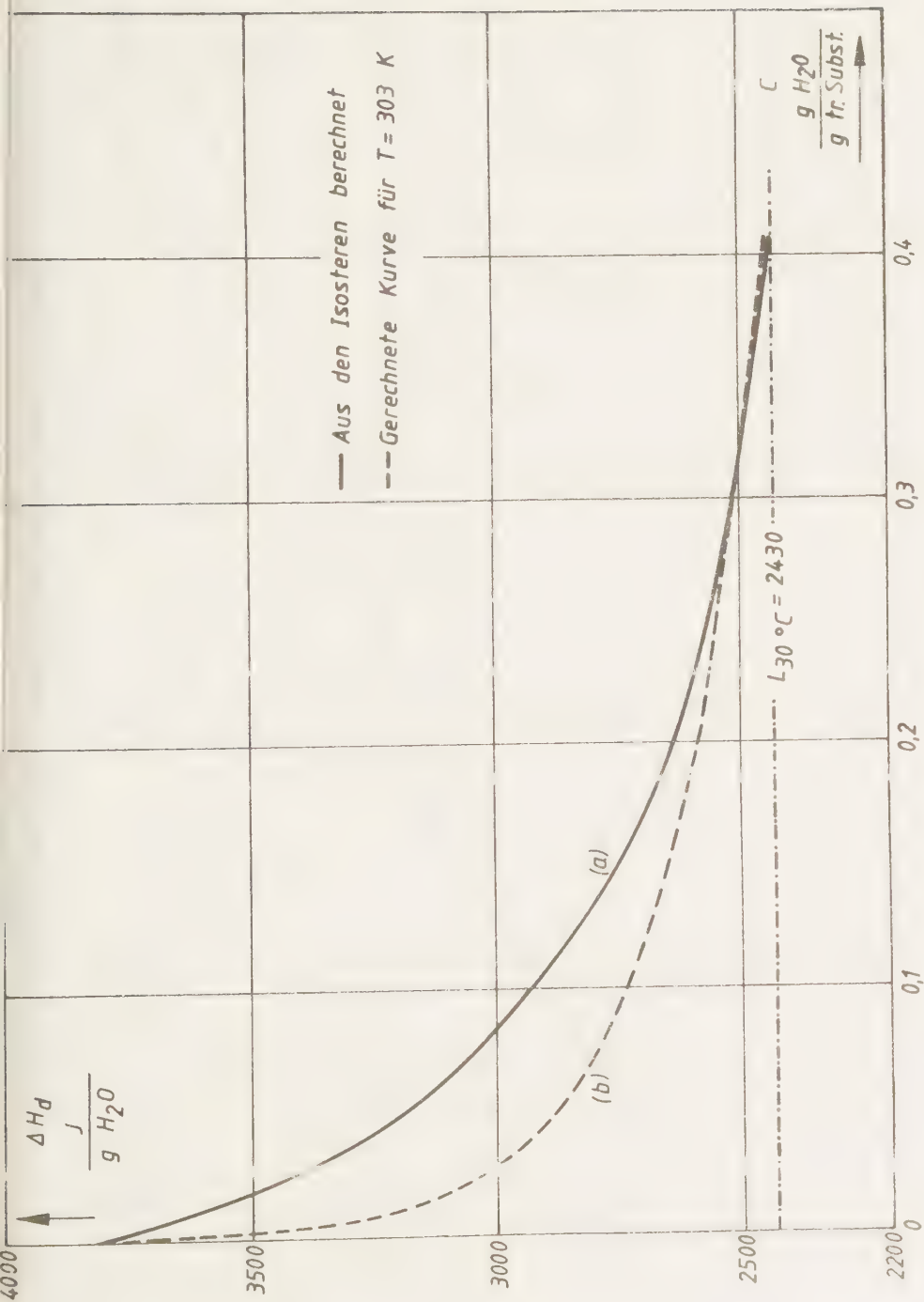


Abb. 639 - Differentielle Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf an Trockenperlen N.

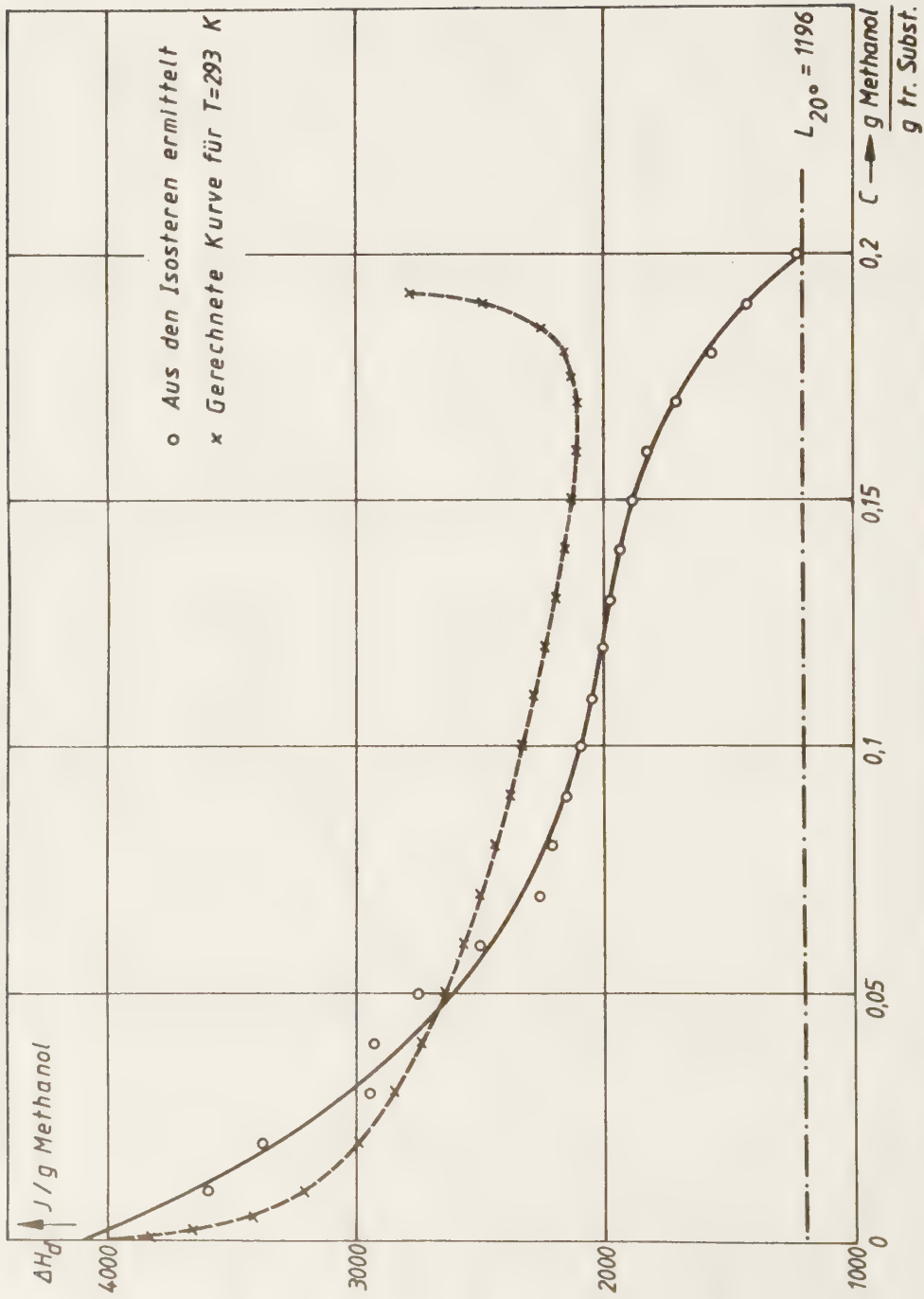


Abb. 6.40 - Differentielle Adsorptionsenthalpie von Methanol

6.7.2 Integrale Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf an Trockenperlen N

Die Integration der Funktion (4-11) bezüglich der Beladung zwischen 0 und C ergibt:

$$\Delta H_i = \left[L + \frac{1}{k} (1 + \alpha'_i T - \ln \frac{C}{W_0 \rho_{T_i}} \frac{\alpha'_i}{\alpha_i}) \right] C \quad (6-12)$$

In Abbildung 6.41 ist die integrale Adsorptionsenthalpie für $T = 30^\circ \text{C}$ als Funktion der Beladung dargestellt.

Im Fall der vollständigen Beladung $C = W_0 \rho_{T_i} [1 - \alpha_i(T - T_i)]$ erhält man aus (6-12):

$$\Delta H_i = \left[L + \frac{1}{k} (1 + \alpha'_i T) \right] W_0 \rho_{T_i} [1 - \alpha_i(T - T_i)]$$

Für $T = 30^\circ \text{C}$ ist $\Delta H_i = 1080 \text{ J/g tr. Subst.}$ Verglichen mit der über die Clausius-Clapeyron-Gleichung ermittelten integralen Adsorptionsenthalpie, ist eine relative Abweichung von 4 % festzustellen.

6.7.3 Differentielle Adsorptionsentropie

Für $n = 1$ und $C < C_{\max, T}$ folgt aus Gleichung (4-10):

$$\Delta S_d = - \frac{\alpha'_i}{k}$$

Die Entropiedifferenz zwischen den adsorbierten und flüssigen Phase ist unabhängig von der Beladung.

Ist $n > 1$, dann divergiert ΔS_d in Gleichung (4-10) für $C = C_{\max, T}$

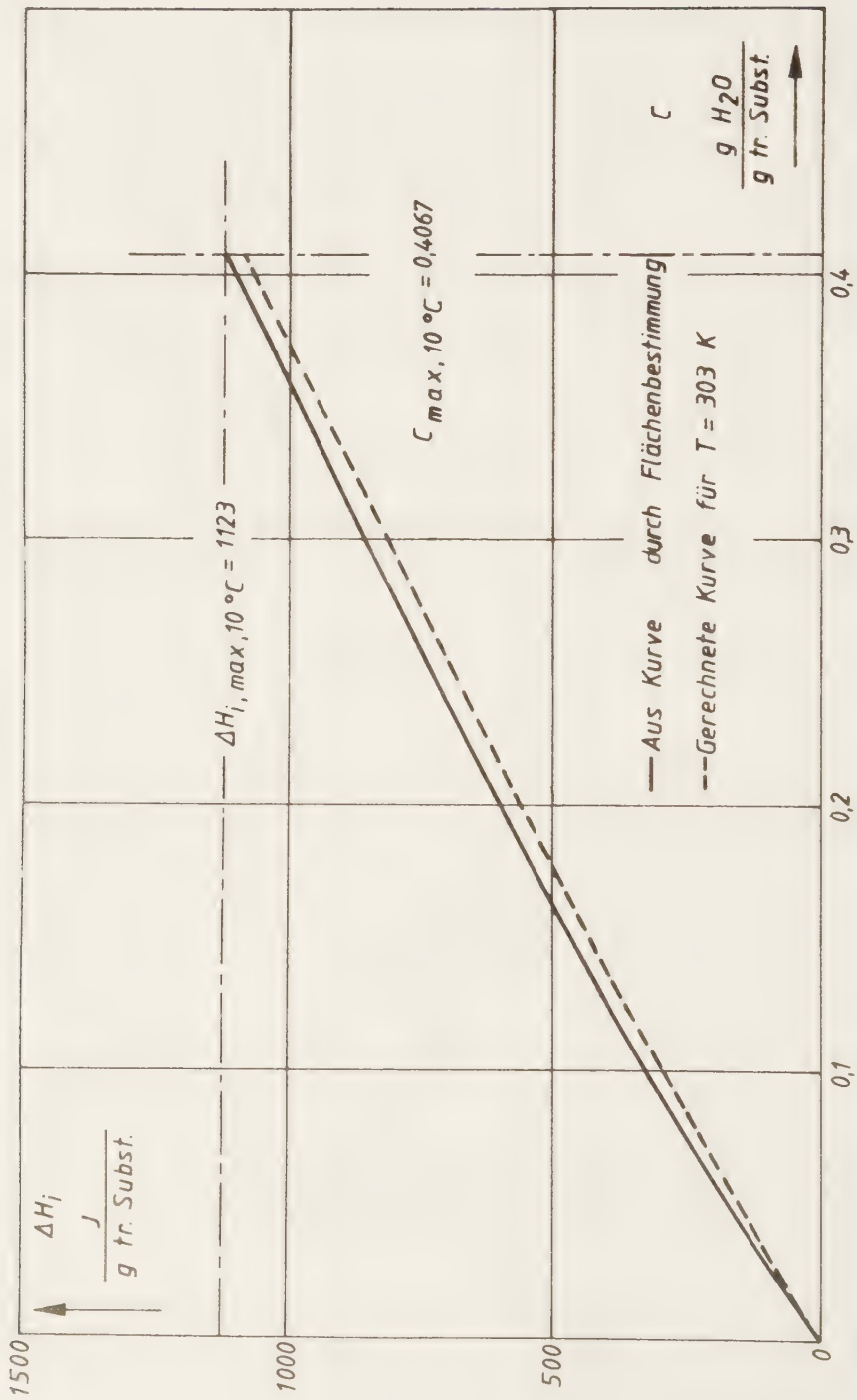


Abb. 6.41 – Integrale Adsorptionsenthalpie von Wasserdampf an Trockenperlen N.

anstatt einen endlichen Wert zu erreichen.

Diese Bemerkungen zeigen die Grenzen der Dubinin'schen Gleichung und heben ihren halbempirischen Charakter hervor.

Diese Schwierigkeiten werden bei Verwendung der folgenden Gleichung vermieden:

$$\Delta S_d = - \frac{\Delta H_d}{T} + \left(\frac{1}{T} + R \ln \frac{P_s}{P} \right)$$

Dabei ist ΔH_d die über die Clapeyron-Gleichung ermittelte differentielle Adsorptionseenthalpie.

In Abbildung 6.42 ist die Entropiedifferenz zwischen der adsorbieren und flüssigen Phase für das H₂O-Trockenperlen N-Paar als Funktion der Beladung aufgetragen. Sie erreicht ein Maximum am Anfang der Beladung und geht gegen einen endlichen Wert für $C \rightarrow C_{\max, T}$.

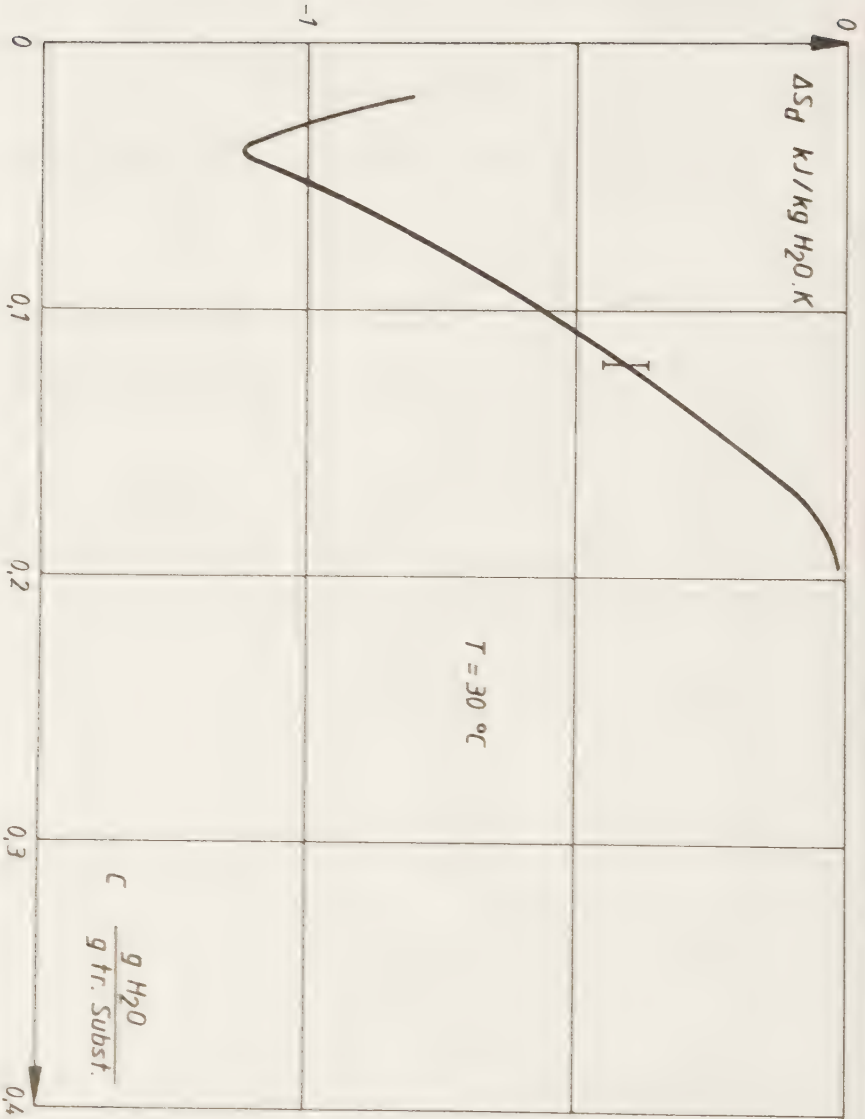


Abb. 6.42 - Entropiedifferenz zwischen adsorbierten und flüssigen Phase.

7. DAS KLIMATISIERUNGSSYSTEM SILICAGEL-WASSERDAMPF-LUFT

7.1 Ziel der Raumklimatisierung

Das Ziel der Raumklimatisierung besteht darin, gegenüber unbehaglichen außerklimatischen Verhältnissen für Menschen, Maschinen, Industrie- oder Agrarprodukte in geschlossenen Räumen, günstige Umweltbedingungen zu schaffen. Hauptsächlich handelt es sich hier um die Einstellung eines geeigneten Luftzustandes, charakterisiert durch Temperatur, relative Feuchtigkeit und Strömungsgeschwindigkeit. Hierzu kommt noch die Luftsauerstoffversorgung und die Beseitigung von unerwünschten Bestandteilen aus der Raumluft.

Die erforderlichen Luftzustände für Aufenthalts- und Arbeitsräume sind in Abbildung 7.1 und 7.2 angegeben. Die Raumlufttemperatur kann variieren zwischen 22 und 26 °C, die relative Feuchte zwischen 35 und 65 % und die Luftgeschwindigkeit zwischen 0 und 0,5 m/s. Die empfohlene Luftwechselzahl⁽⁴⁾ ist von der Art des Raumes abhängig. Die Mindestrate liegt bei 0,8 Luftwechsel pro Stunde.

Das zu erzeugende Raumklima für spezielle Räume ist je nach deren Verwendung unterschiedlich.

Der Bedarf an Klimatisierung ist in den sonnenreichen Ländern am größten. Dort besteht eine gute Parallelität zwischen Klimati-

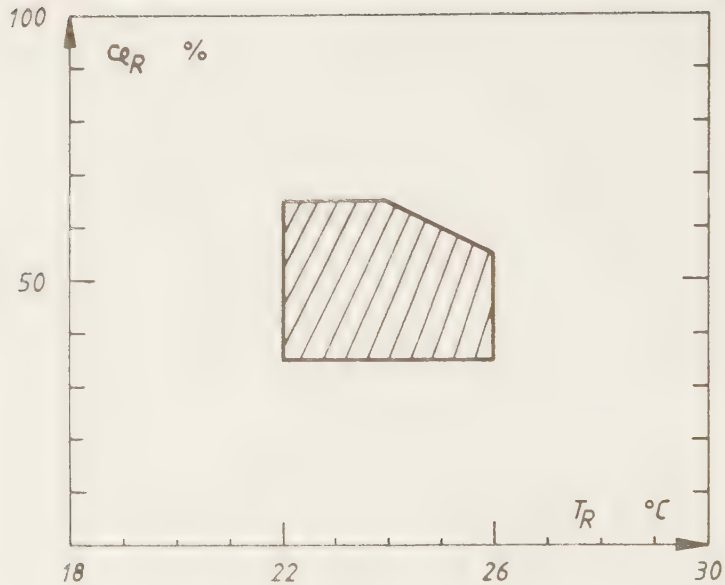


Abb. 7.1 - Behaglichkeitsbereich / 63 /

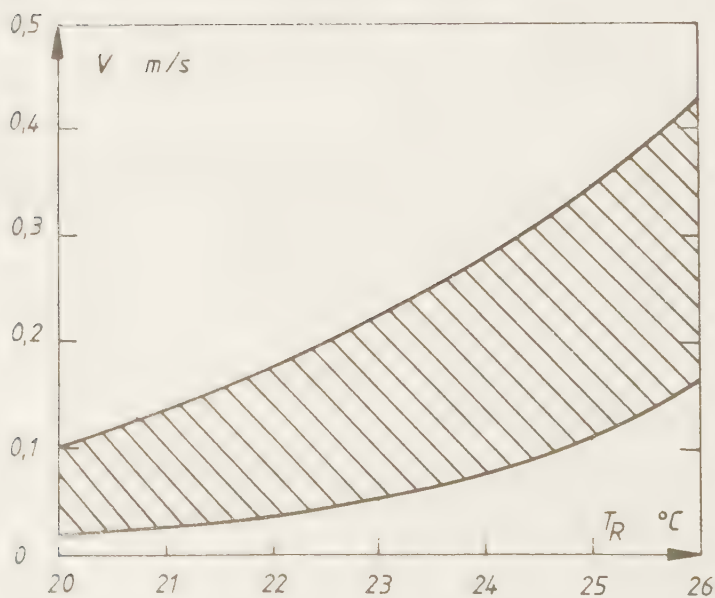


Abb. 7.2 - Zulässige mittlere Raumlufgeschwindigkeit / 64 /

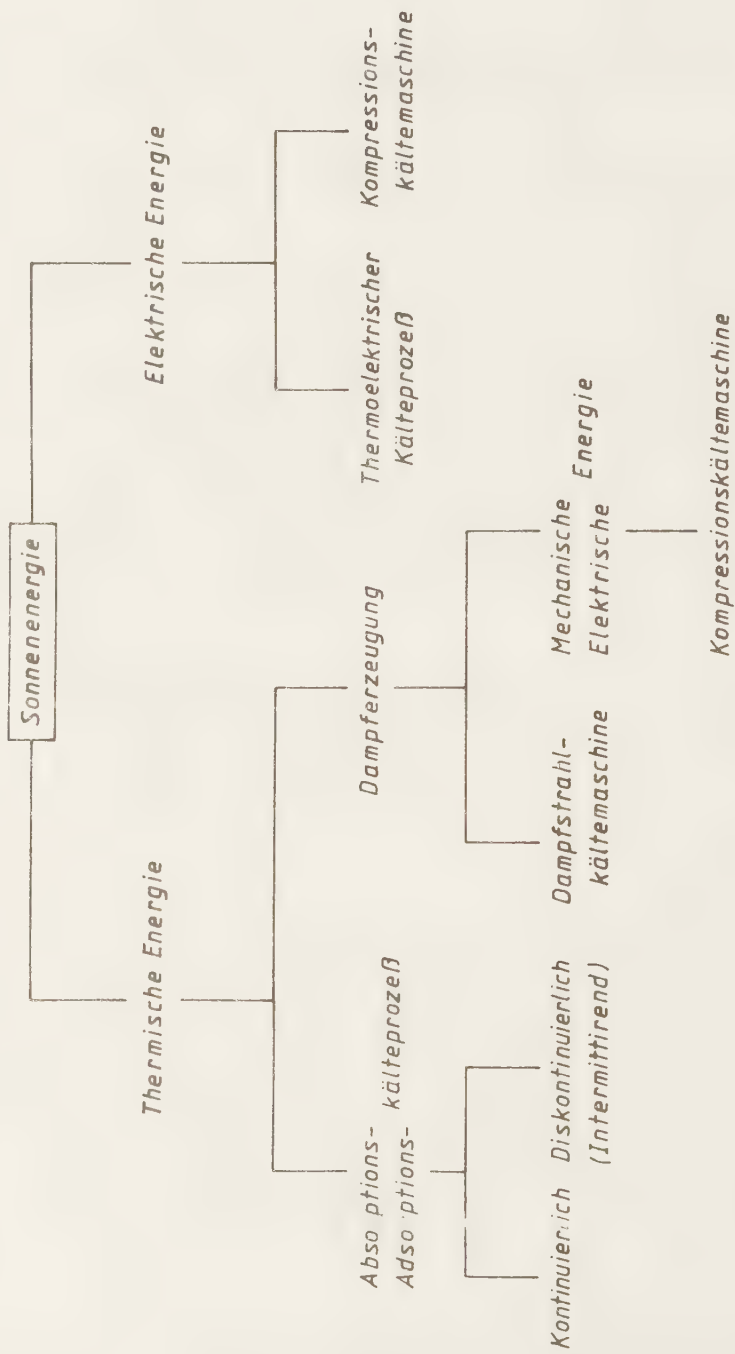
sierungsleistung und Höhe der solaren Einstrahlung. Dieses ist eine günstige Voraussetzung für den Einsatz einer solar betriebenen Klimaanlage.

7.2 Möglichkeiten zur solaren Klimatisierung im Niedertemperaturbereich

Zahlreiche Wege (Tab. 7.1) sind für die Klimatisierung mit Sonnenenergie möglich /58/ - /62/. Die Sonnenenergie kann mit Hilfe von Solarzellen in elektrische Energie umgewandelt werden, um ein herkömmliches Klimagerät (eine Kompressionskältemaschine) oder einen thermoelektrischen Kältemodul (Peltier-Modul) anzutreiben. Solche Systeme sind heutzutage wegen des geringen realen Wirkungsgrades von Solarzellen (etwa 10 %), ihres großen Flächenbedarfs ($>10 \text{ m}^2/\text{kW}$) und ihrer hohen Preise (20 DM/ W_p) im allgemeinen nicht wirtschaftlich einsetzbar. Die Solaren COP der oben genannten solar angetriebenen Kältesysteme, die maximal bei 27 % liegen, sind im Anhang 10.5 und 10.6. zusammengestellt.

Ein anderer Weg führt über die solarthermische Erzeugung von Dampf zum direkten Antrieb einer Strahlkältemaschine oder zum Betrieb einer Wärmekraftmaschine. Die gewonnene mechanische oder elektrische Energie läßt sich in einem Kompressionskreisprozeß verwenden. Der solare COP solcher Systeme ist niedrig (unter 0,2). Ein Beispiel ist im Anhang 10.7 diskutiert.

Effektiver (Anhang 10.8) sind die solar angetriebenen Absorptionssysteme. Ihre Funktion beruht auf der Eigenschaft verschiedener Stoffe, Dämpfe zu binden, um sie bei Temperaturerhöhung wieder abzugeben. Zahlreiche solar angetriebene Absorptionssysteme sind in der Literatur beschrieben und diskutiert /63/ - /75/. Eines davon ist das Ammoniak-Wasser-System. Es stellt wegen der Toxizität des Ammoniaks und der Explosionsgefahr, die durch die im System herrschenden hohen Drücke (rd. $20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ im Kondensator bei 50°C) verursacht werden kann, bei größeren Anlagen ein Sicherheitsproblem



Tab. 7.1 – Wege für solare Klimatisierung

dar, das den Einsatz in geschlossenen Räumen verbietet.

Ein anderes technisch ausgereiftes Absorptionssystem für solare Klimatisierung ist die kontinuierlich⁽⁵⁾ arbeitende Lithiumbromid-Wasser-Maschine, deren Funktionsprinzip in Abb. 7.3 erläutert ist. Als technische Schwierigkeit sei die Aggressivität der LiBr-Lösung gegenüber Metalle, die mögliche Instabilität durch ein Auskristallisieren des Salzes und die der sicheren Vakuumhaltung erwähnt. Ein großer Vorteil des Systems ist der einfache interne Flüssigkeitstransport. Dadurch lassen sich die Mengen der Arbeitsstoffe Lithiumbromid und Wasser gering halten (eine Maschine von 5 kW Leistung beansprucht rund $0,5 \text{ m}^3$ Platz). Der Antrieb solcher Maschinen mit Wärme aus Sonnenenergie anstelle von Gas oder Strom erfordert hoch-effiziente Flüssigkeitskollektoren und große Warmwasserspeicher (ca. 20 m^3 Wasser für eine Leistung von 5 kW), wenn über Nacht gekühlt werden muß. Eine Anforderung, die ihren Einsatz erschwert.

Neben den Absorptionssystemen werden zunehmend Adsorptionssysteme für solare Klimatisierung untersucht /76/ - /84/. Diese arbeiten mit Stoffpaaren, die ungiftig sind. Die eingesetzten Adsorbentien können infolge ihrer besonderen Strukturen Gase an ihrer Oberfläche kondensieren und sie bei Wärmezufuhr wieder abgeben. Die Abbildung 7.4 zeigt die Funktionsweise eines Zeolith-Wasser-Klimatisierungssystems, das sich im Vergleich mit dem LiBr-System durch einfachen Aufbau auszeichnet. Der Einbau des Adsorbens, der gleichzeitig ein guter Energiespeicher ist /85/, /86/, /87/ und des Generators im Solarkollektor erleichtert das Speicherlastproblem und erhöht die nutzbare Energiedichte des Systems. Die Adsorptionsanlage arbeitet intermittierend, d.h., es kann nur in der Nacht gekühlt werden, weil am Tag das Adsorbens durch Wärme aus der solaren Einstrahlung regeneriert werden muß.

Das Regenerieren des Zeoliths bei dem Wasserdampfpartialdruck der Kondensatortemperatur, erfordert hohe Desorptionstemperaturen. Es ist deshalb schwierig, im solaren Niedertemperaturbereich auszurei-

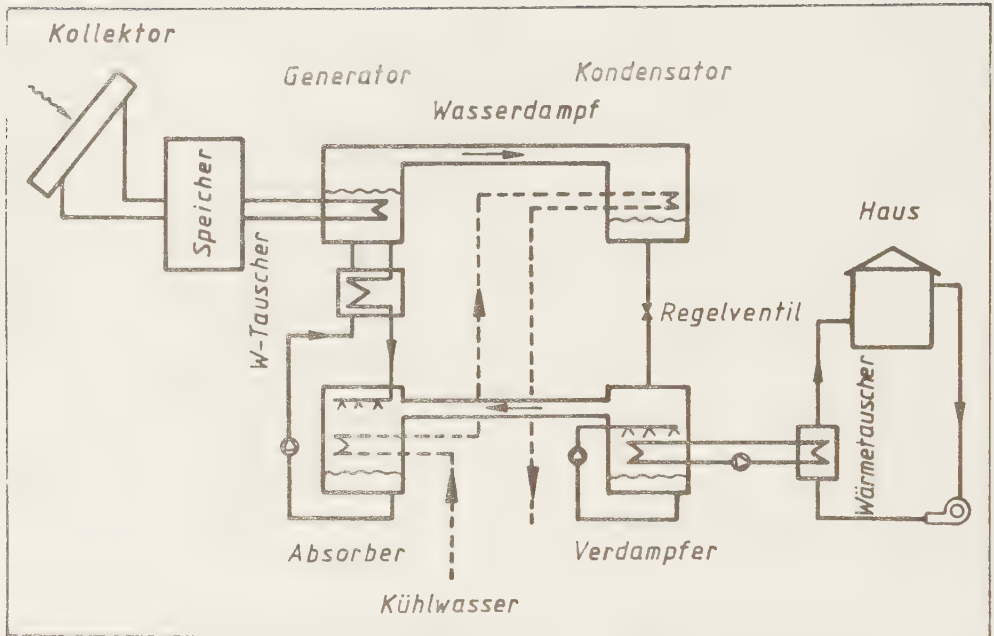


Abb.7.3 - Prinzip einer kontinuierlich arbeitende LiBr-Klimaanlage.

Im Absorber rieselt eine konzentrierte Lösung herab, wobei sie den vom Verdampfer kommenden Wasserdampf absorbiert. Dadurch kühlt sich das Wasser im Verdampfer ab und das kalte Wasser wird in einem Wärmetauscher mit der zu kühlenden Luft in Kontakt gebracht. Im unteren Teil des Absorbers bildet sich die lithiumbromidarme Lösung, die mittels einer Pumpe dem Generator (Austreiber) zugeführt wird. Dort wird das Wasser durch Temperaturerhöhung in Form von Dampf ausgetrieben, im Kondensator unter Wärmeabgabe verflüssigt und das gebildete Kondensat für einen neuen Kreislauf in den Verdampfer zurückgeführt. Die konzentrierte Lösung fließt vom Generator in den Absorber zurück, wobei sie vorher ihre überschüssige Wärme in einem Wärmetauscher an die lithiumbromidarme Lösung abgibt.

Solare Strahlung

Glasplatte

Absorber

Zeolith

Adsorber-Regenerator
im Kollektor

Kondensator

Speicher für
Warmwasser

Verdampfer

B

C

H₂O

Abb.7.4 - Das intermittierende geschlossene Adsorptionssystem /76/.

Durch die solare Strahlung und bei geschlossenen Hähnen B, C, D wird das Wasser aus dem Zeolith verdampft (Regenerieren) und im Kondensator durch Wärmeabgabe an die Umgebung verflüssigt. Damit ist die arbeitsfähige Energie gespeichert.

Bei geschlossenen Hähnen A, B, C strömt der Wasserdampf vom Verdampfer in den Adsorber und wird vom Zeolith adsorbiert. Daraus folgt eine Abkühlung des Wassers im Verdampfer, das für den zu klimatisierenden Raum zur Verfügung steht.

Nach dem Regenerieren des Adsorbens folgt die Kälteerzeugung, (intermittierendes Adsorptionssystem). Die Reaktion Zeolith-Wasserdampf ist exotherm. Die entstehende Wärme kann mit Hilfe eines Trägermediums abgeführt und in Form von fühlbarer Wärme im Wasser gespeichert werden.

ben (bei 120 °C Kollektortemperatur und 30 °C Kondensatortemperatur kann von einer maximalen Beladung von 0,3 g H₂O/g Zeolith etwa die Hälfte an Wasser vom Adsorbens ausgetrieben werden). Die Restbeladung im Adsorber kann noch höher sein, da ein isothermes Regenerieren des Adsorbens wegen der schlechten Wärmeleitung in üblichen Zeolithschüttungen (0,13 – 0,2 W/m K /32/) bei solchen Trägergas-freien Systemen nicht möglich ist.

Beim Einsatz von geschlossenen Adsorptions- oder Absorptionssystemen für die Raumklimatisierung wird die abzukühlende Luft am Verdampfer oder an einem mit dem Verdampfer über einen Kälteüberträger gekoppelten Wärmetauscher vorbeigeführt. Dabei kann Wasserdampf aus der Luft kondensieren. Die Wirkungsgrade der Wärmeübertrager und die Kondensationswärme verringern den solaren COP.

7.3 Vorteile des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems

Das Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystem ist im Vergleich zu den oben erwähnten Kühleinrichtungen ein offenes und damit ein unter- und überdruckloses System, das mit verhältnismäßig niedrigen Temperaturen angetrieben wird, einfache Luftkollektoren benötigt, eine interessante Speichermöglichkeit mit höherer Energiedichte und eine direkte Ankopplung an den zu klimatisierenden Raum bietet.

7.4 Funktionsprinzip des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems

Feuchte Luft, die dem zu klimatisierenden Raum entnommen wird, strömt in den Adsorptionsreaktor R1 (Abb. 7.5). Dabei wird sie durch Adsorption von Wasserdampf an Silicagelpellets entfeuchtet. Die Adsorptionswärme wird über den eingebauten Wärmeübertrager E1 an die Umgebung abgegeben, so daß die Adsorption weitgehend isotherm stattfindet. Dadurch wird eine sehr niedrige Luftfeuchtigkeit am Austritt des Reaktors erreicht.

Die trockene Luft wird in dem Wärmeübertrager E2 auf Raumtemperatur gebracht und strömt in einen adiabaten Befeuchter, wo sie sich durch Verdunsten von Wasser bis zu ihrem Taupunkt abkühlt. Diese kalte Luft kann direkt in den zu klimatisierenden Raum geleitet werden.

In der Trocknungsphase strömt die mit Solarkollektoren erhitze Umgebungsluft durch die feuchte Adsorberschüttung (Desorptionsreaktor R2). Dabei kühlt sie sich durch Verdampfen des adsorbierten Wassers ab. Die Temperatur der Ausgangsluft hängt vom Betriebszustand ab und kann über der Umgebungstemperatur liegen, was die Verwendung eines Wärmeübertragers E3 im Trocknungsprozeß günstig erscheinen läßt. Während der Kälteerzeugung wird das wasserbeladene Adsorbens durch trockenes Adsorbens in gleichen Zeitintervallen ersetzt.

Klimatisierung und Reaktivierung des Adsorbens können gleichzeitig (kontinuierliches System) oder alternierend (intermittierendes System) stattfinden.

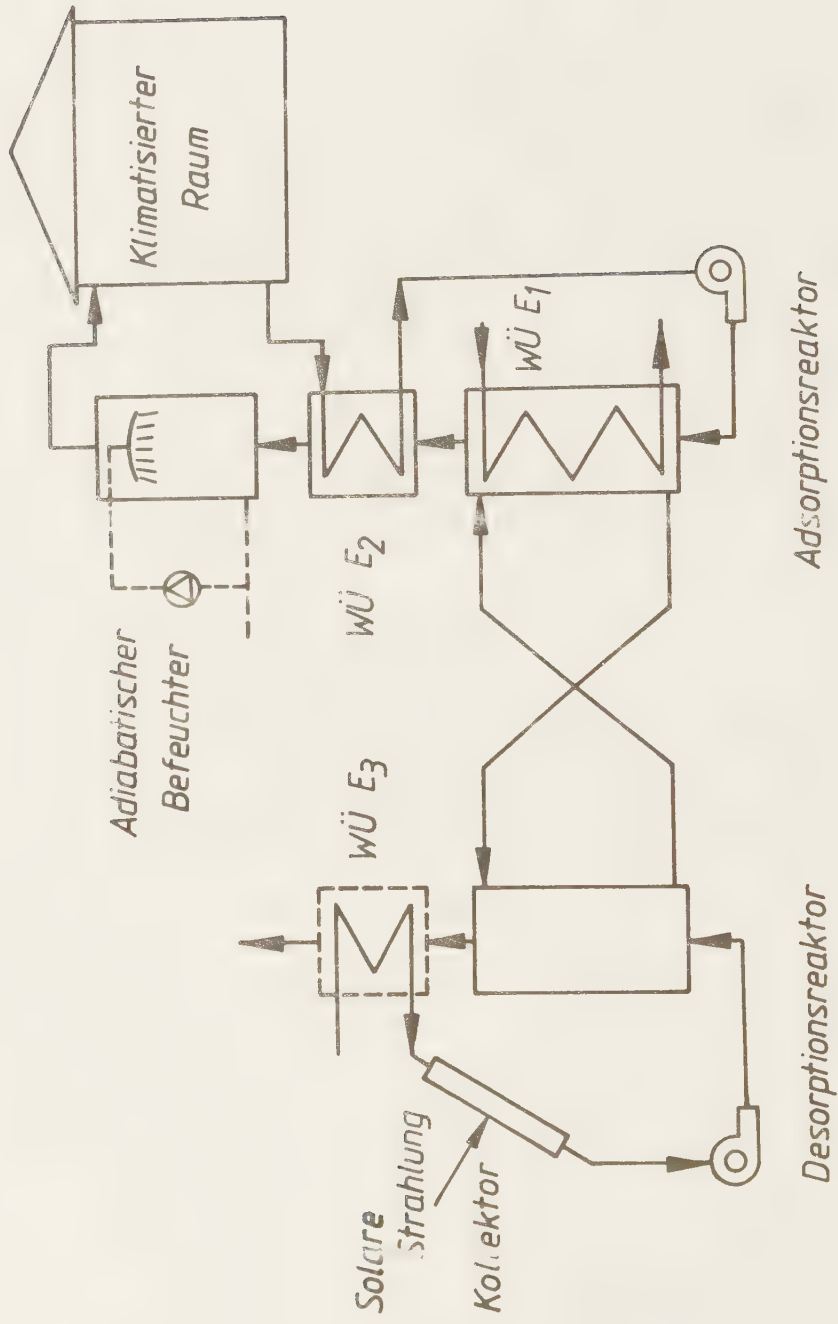


Abb. 7.5 – Funktionsprinzip des Klimatisierungssystems

7.5 Kreisprozeß des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems im Isosterendiagramm

Der Kreisprozeß zur Klimatisierung ist im Isosterendiagramm des Silicagels dargestellt (Abb. 7.6). Das trockene Silicagel wird von A nach B isotherm bei der Kühlmitteltemperatur befeuchtet, danach isoster erwärmt und gibt beim Trocknen von C nach D Wasserdampf ab, wobei es sich erwärmt. Anschließend wird das Adsorbens isoster abgekühlt.

7.6 Zustandsdiagramm des Systems Silicagel-Wasserdampf-Luft

Anfangs- und Endbeladungen sowie Ad- und Desorptionseenthalpien können mit Hilfe eines Zustandsdiagramms (Abb. 7.7) berechnet werden.

Luft (Gesamtdruck $P = 100 \text{ kPa}$) ist das inerte Transportgas. Das Diagramm stellt die integrale Adsorptionseenthalpie von flüssigem Wasser an Silicagel bei verschiedenen Temperaturen T und Beladungen C in Abhängigkeit des Wassergehalts X der feuchten Luft, dar. Die Wärmekapazität des Silicagels wurde dabei nicht berücksichtigt.

7.7 Erzeugung trockener Luft durch Adsorption

7.7.1 Isotherme Entfeuchtung der Luft

Für die Entfeuchtung der Luft in Adsorberkolonnen kommen zwei Möglichkeiten in Frage. Die feuchte Luft kann adiabatisch oder isotherm getrocknet werden. Diese beiden Prozesse sind in Abb. 7.8 schematisch dargestellt. Bei der adiabatischen Prozeßführung (Abb. 7.8 b) wird die durch Adsorption entstandene Wärme an die Luft abgegeben. Die Luft erwärmt sich und verläßt die Adsorberkolonne mit einer Temperatur T_f . Bei der gewählten isothermen Prozeßführung (Abb. 7.8 a) wird jedoch die Adsorptionswärme mit Hilfe eines Wärmeübertragers abgeführt und die Luft auf eine konstante Temperatur

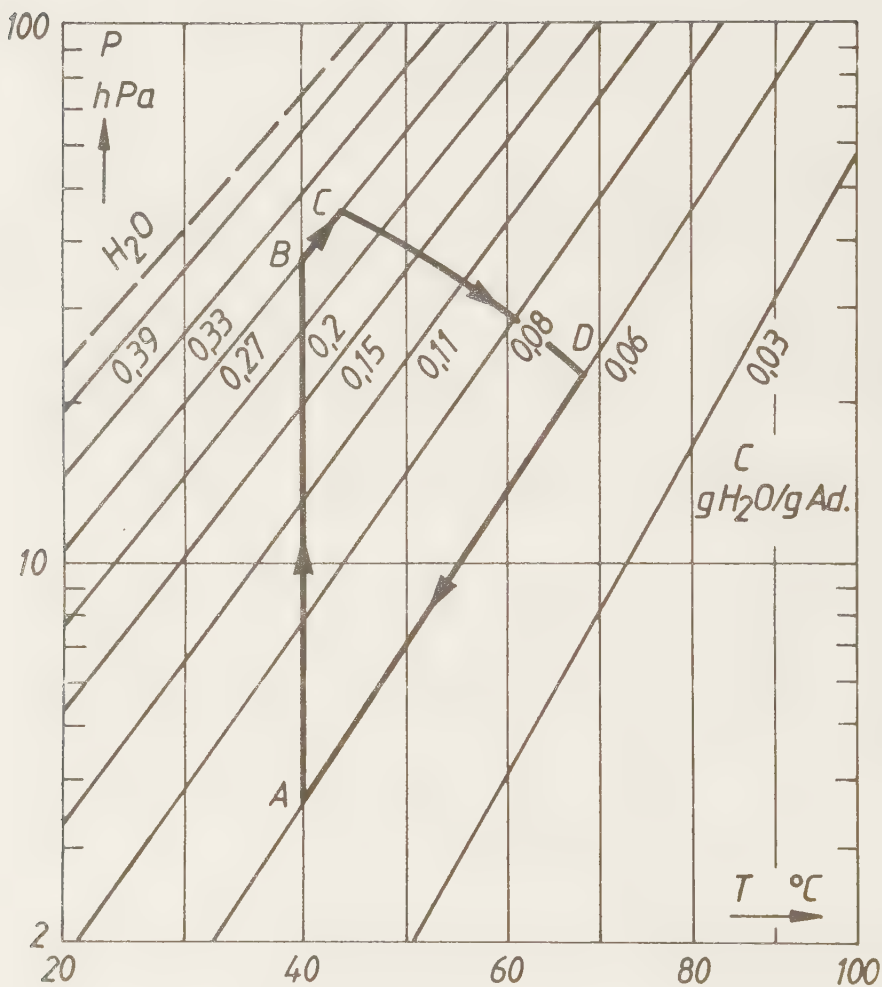


Abb.7.6 - Kreisprozeß des Systems
im $\ln P - 1/T$ - Diagramm

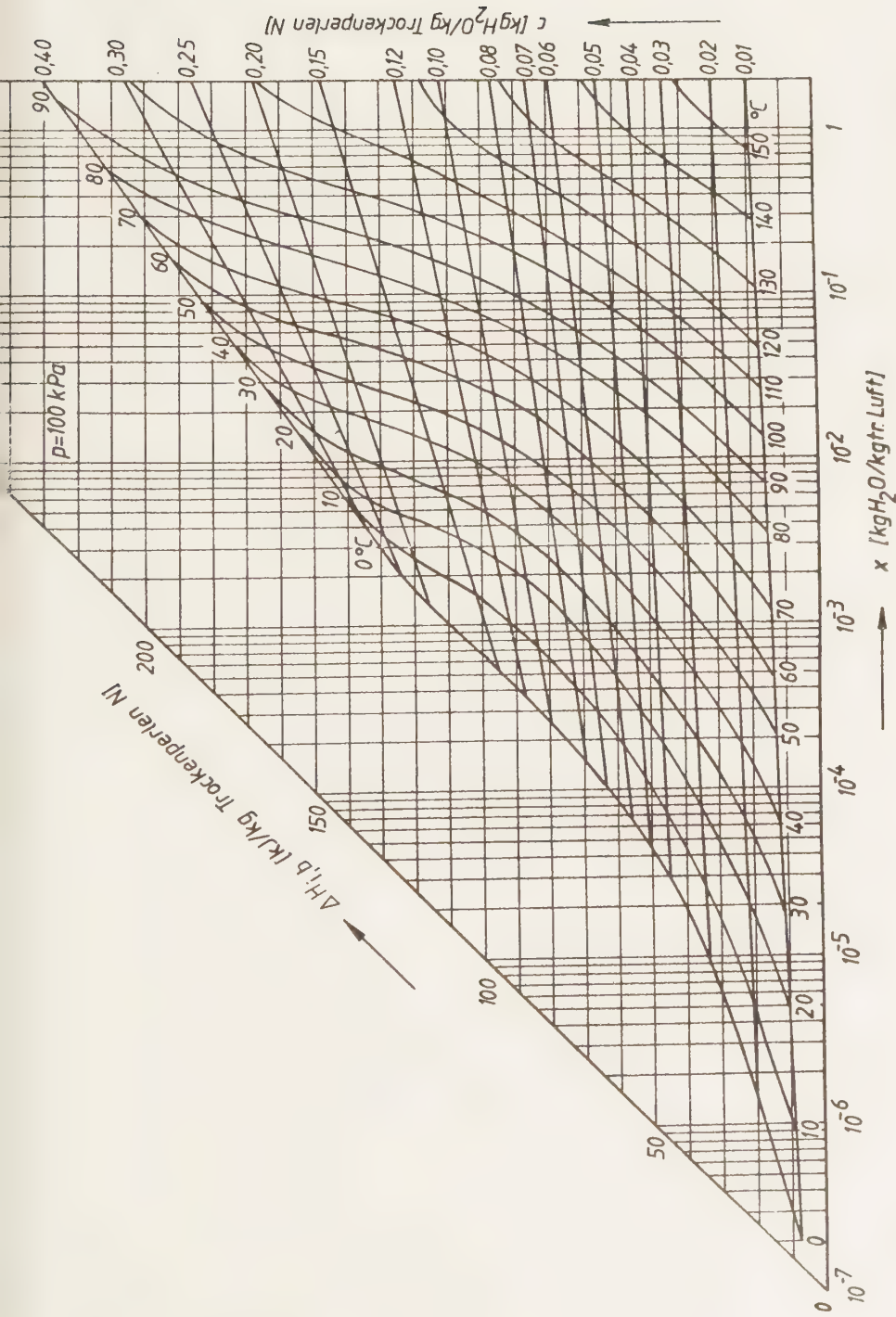


Abb. 7.7 - Zustandsdiagramm des Systems: Trockenperlen N - Wasserdampf - Luft

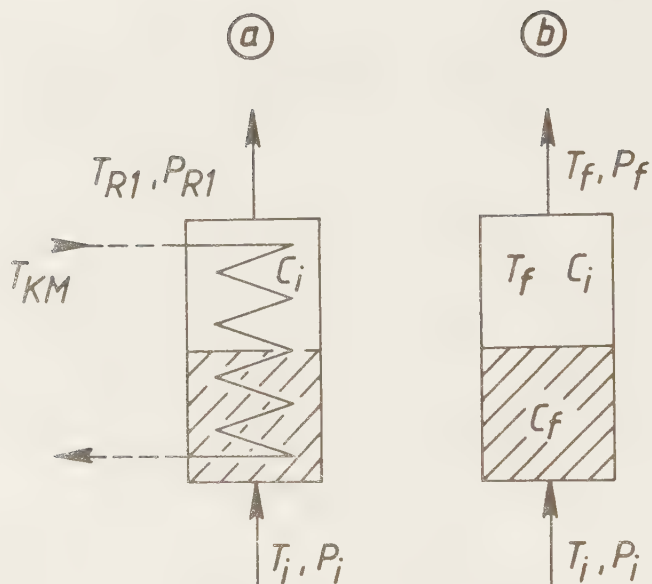


Abb. 7.8 - Isotherme (links) und adiabatische (rechts) Prozeßführung

T_{R1} , die der Kühlmitteltemperatur T_{KM} sehr nahe liegt, gehalten.

Unter der Annahme, daß die Anfangsbeladungen in beiden Adsorberschüttungen gleich sind, folgt aus der Gleichgewichtsbeziehung (5-1):

$$P = f(C, T) \quad (7-1)$$

für $T_{R1} < T_f$ ergibt sich aus (7-1)

$$P_{R1} < P_f$$

Es läßt sich daraus schließen, daß der isotherme Prozeß im Vergleich zum adiabatischen den Wasserdampfgehalt in der Ausgangsluft vermindert.

Das Verfahren zur Ermittlung des Grades der Entwässerung von Luft durch den isothermen Prozeß kann mit Hilfe des folgenden Beispiels näher erklärt werden.

Bei einer adiabatischen Prozeßführung strömt die Umgebungsluft mit der Temperatur $T_i = 40^\circ \text{C}$ und der relativen Feuchte 50 % ($P_i = 36 \text{ hPa}$) durch eine Silicagel-Schüttung der Anfangsbeladung $C_i = 0,06 \text{ g H}_2\text{O/g tr. Substanz}$. Sie verläßt die Adsorberkolonne im dem Zustand (T_f, P_f) , der wie folgt berechnet werden kann:

Die Temperaturerhöhung der Luft beim adiabatischen Befeuchten einer Adsorberschüttung ist:

$$T_f - T_i = \frac{\Delta H_1(C_f) - \Delta H_1(C_i)}{\left[\frac{C_f - C_i}{M_W} \cdot \left(\frac{P_f^L}{P_i^L} C_P^L + P_f C_P^W \right) \right] - C_P^{Ad}} \quad (7-2)$$

/85/

Aus dieser Gleichung, den Isosteren und den gemessenen Druckverlusten durch die Adsorberschüttung (siehe Kapitel 7.15) können die Ausgangsparameter (T_f , P_f) iterativ bestimmt werden. Für den oben erwähnten Fall erhält man:

$$T_f = 68 \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad P_f = 23 \text{ hPa} \quad (X_f = 14,6 \text{ g H}_2\text{O/kg tr. Luft})$$

Diese Werte stimmen mit den experimentellen sehr gut überein (Abb. 7.9). Die gerechneten Ausgangstemperaturen T_f bei Variation der Eingangsparameter (T_i , P_i) und der Anfangsbeladung C_i sind in Abbildung 7.10 a und 7.10 b dargestellt. Die entsprechenden Wasserdampfpartialdrücke P_f können aus den Isosteren in Abb. 7.10 c entnommen werden.

Bei einer isothermen Prozeßführung verläßt die Luft nach Abb. 7.10 c die Adsorberkolonne im Zustand:

$$T_f = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad P_f = 3,5 \text{ hPa} \quad (X_f = 2,2 \text{ g H}_2\text{O/kg tr. Luft})$$

Die isotherme Entfeuchtung der Luft verursacht also eine Gleichgewichtsverschiebung vom Zustand: $T_f = 68 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_f = 23 \text{ hPa}$ zum Zustand: $T_f = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_f = 3,5 \text{ hPa}$.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen an einer Demonstrationsanlage (technische Daten siehe Anhang 10.4) überein. Die Abbildung 7.11 zeigt die Temperatur am Ausgang eines Adsorptionsreaktors sowie die relative Feuchtigkeit, die beim Befeuchten einer Silicagel-Schüttung der Anfangsbeladung $C_i = 0,06 \text{ g H}_2\text{O/g tr. Substanz}$ mit Luft von $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Temperatur und 36 hPa Wasserdampfpartialdruck erhalten werden.

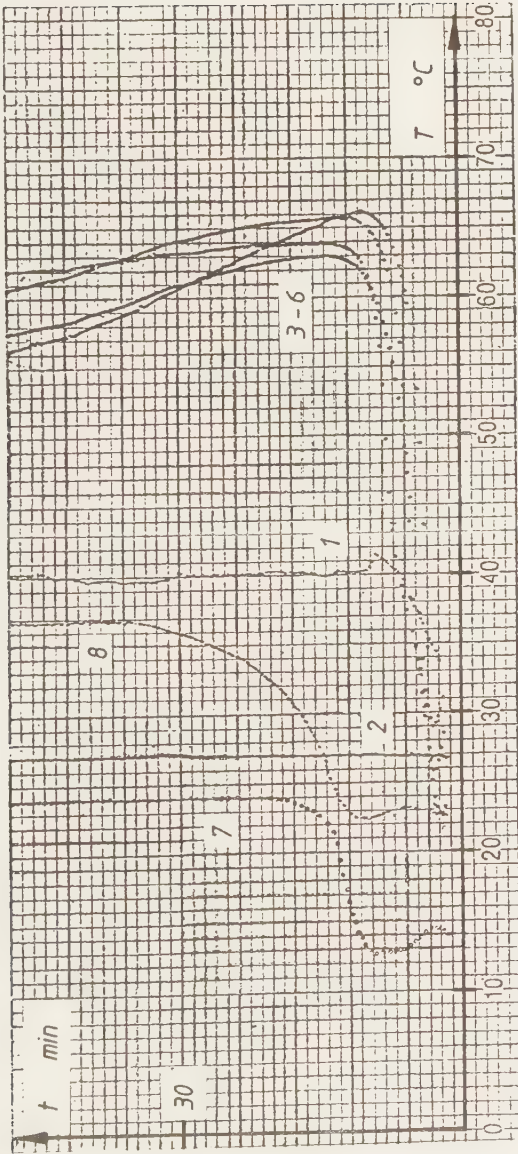


Abb. 7.9. - Ausgangsparameter T_f, P_f eines adiabatischen Adsorptionsprozesses

Kurve 1 : Temperatur der Luft am Kolonneneingang

Kurve 2 : Taupunkt der Luft am Kolonneneingang

Kurve 3-6 : Temperaturverlauf an 4 Meßpunkten in der Kolonne

Kurve 7,8 : Psychrometer am Kolonnenausgang

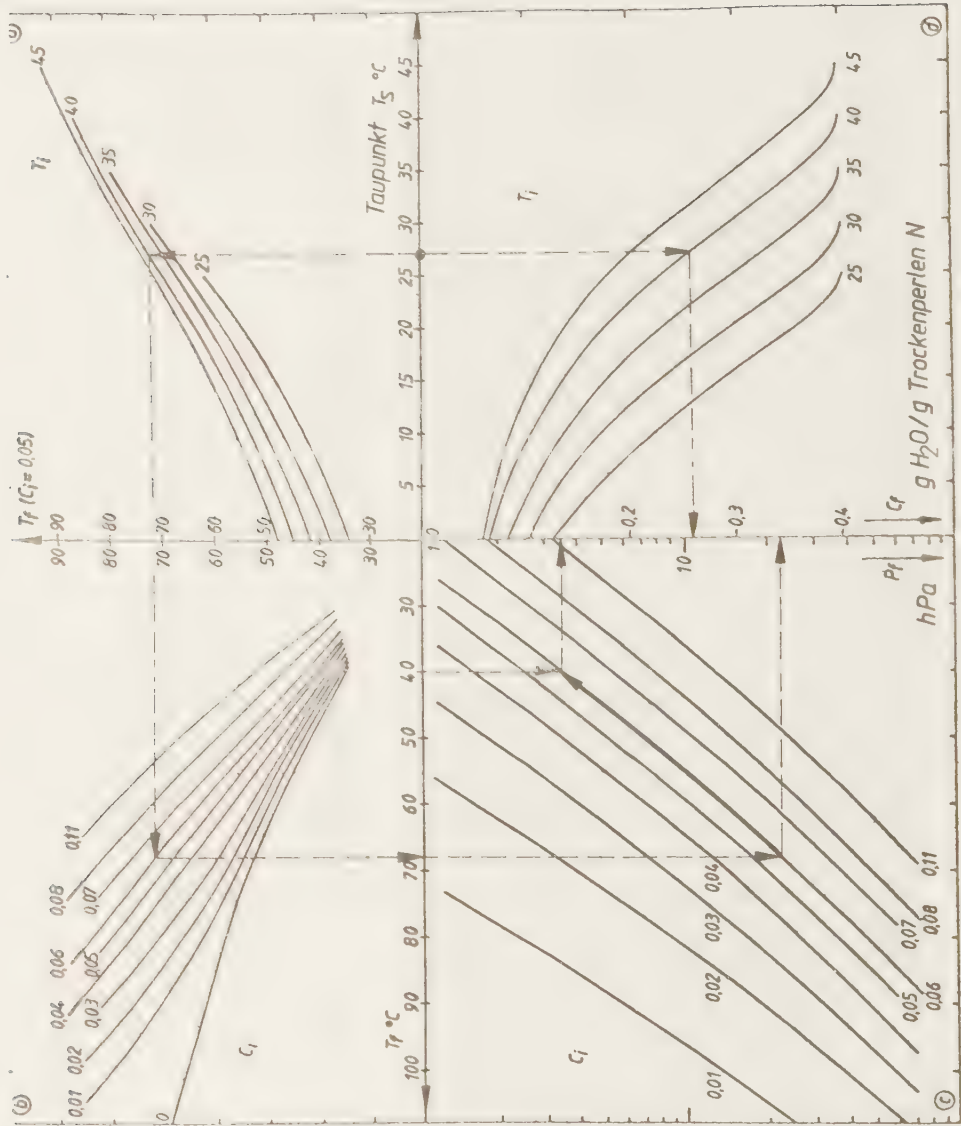


Abb. 7.10 - Diagramm zur Bestimmung der Ausgangsparameter eines Adsorptionsprozesses

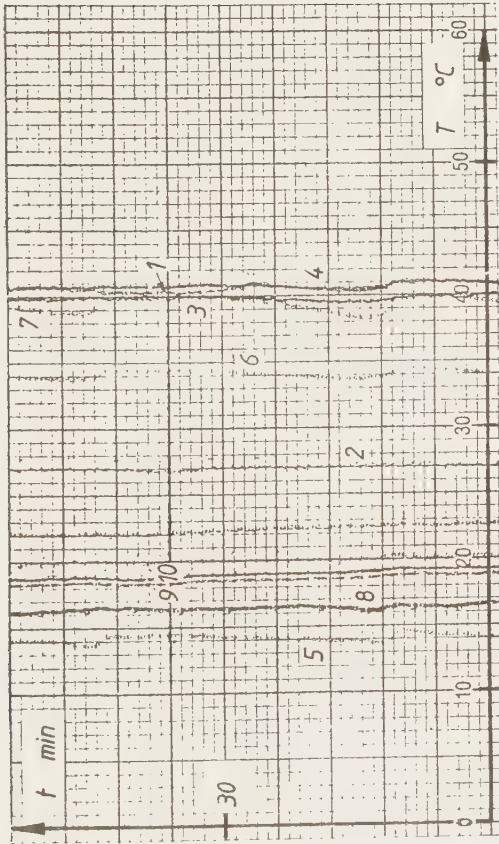


Abb. 7.11 - Ausgangsparameter eines isothermen Adsorptions- und eines adiabatischen Befeuchtungsprozesses.

- Kurve 1 : Temperatur der Luft am Eingang des Adsorptionsreaktors RI
- Kurve 2 : Taupunkt der Luft am Eingang des Adsorptionsreaktors RI
- Kurve 3 : Einlauftemperatur des Kühlmittels (H_2O)
- Kurve 4 : Auslauftemperatur des Kühlmittels
- Kurve 5,6 : Psychrometer am Ausgang des Adsorptionsreaktors
- Kurve 7 : Temperatur der Luft am Befeuchtereingang
- Kurve 8 : Temperatur der Luft am Befeuchterausgang
- Kurve 9,10: Psychrometer am Befeuchterausgang

7.7.2 Klimatisierungssystem mit Wanderbettreaktor

Die Entnahme des befeuchteten und Zugabe von trockenem Adsorbens in gleichmäßigen Zeitintervallen ist vorteilhaft:

- Der Feuchtegrad der aus dem Adsorptionsreaktor R1 strömende Luft bleibt auf einem konstanten Wert (Abb. 7.11). Bei einem stationären Betrieb nimmt diese Größe mit der Zeit langsam zu. Ursache ist die Unschärfe der räumlichen Adsorptionsfront⁽⁶⁾ des Silicagels
- Während des langsamen Durchlaufens belädt sich das Adsorbens kontinuierlich und erreicht so die Gleichgewichtsbeladung mit der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck des eintretenden Gasstroms. Die Bestimmung der Beladung von mehreren Proben aus verschiedenen Reaktorhöhen bestätigte das.

Die Menge des getrockneten Silicagels pro kg Luft $\frac{\Delta X}{\Delta C}$, die in konstanten Zeitintervallen dem Adsorptionsreaktor R1 zugeführt werden muß, hängt von der Anfangsbeladung des Adsorbens, der Temperatur und Feuchte der Eingangsluft und der Temperatur der Ausgangsluft ab. Die Abb. 7.12 gibt das Verhältnis $\frac{\Delta X}{\Delta C}$ in Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit der Eingangsluft φ_{ib} an. Dabei wurde angenommen, daß die Anfangsbeladung C_{ib} im Adsorptionsreaktor gleich 0,05 g H₂O/g Silicagel ist und die isotherme Entfeuchtung der Luft bei 40 °C stattfindet.

Eine Gleichung, welche die spezifische Menge $\frac{\Delta X}{\Delta C}$ als Funktion der Eingangsparameter des De- und Adsorptionsprozesses angibt, kann mit Hilfe der Dubinin'schen Näherung für das System Silicagel-Wasserdampf aufgestellt werden.

Die Anfangsbeladung im Adsorptionsreaktor R1 (Restbeladung im Desorptionsreaktor R2) ist nach (4-3) gegeben durch:

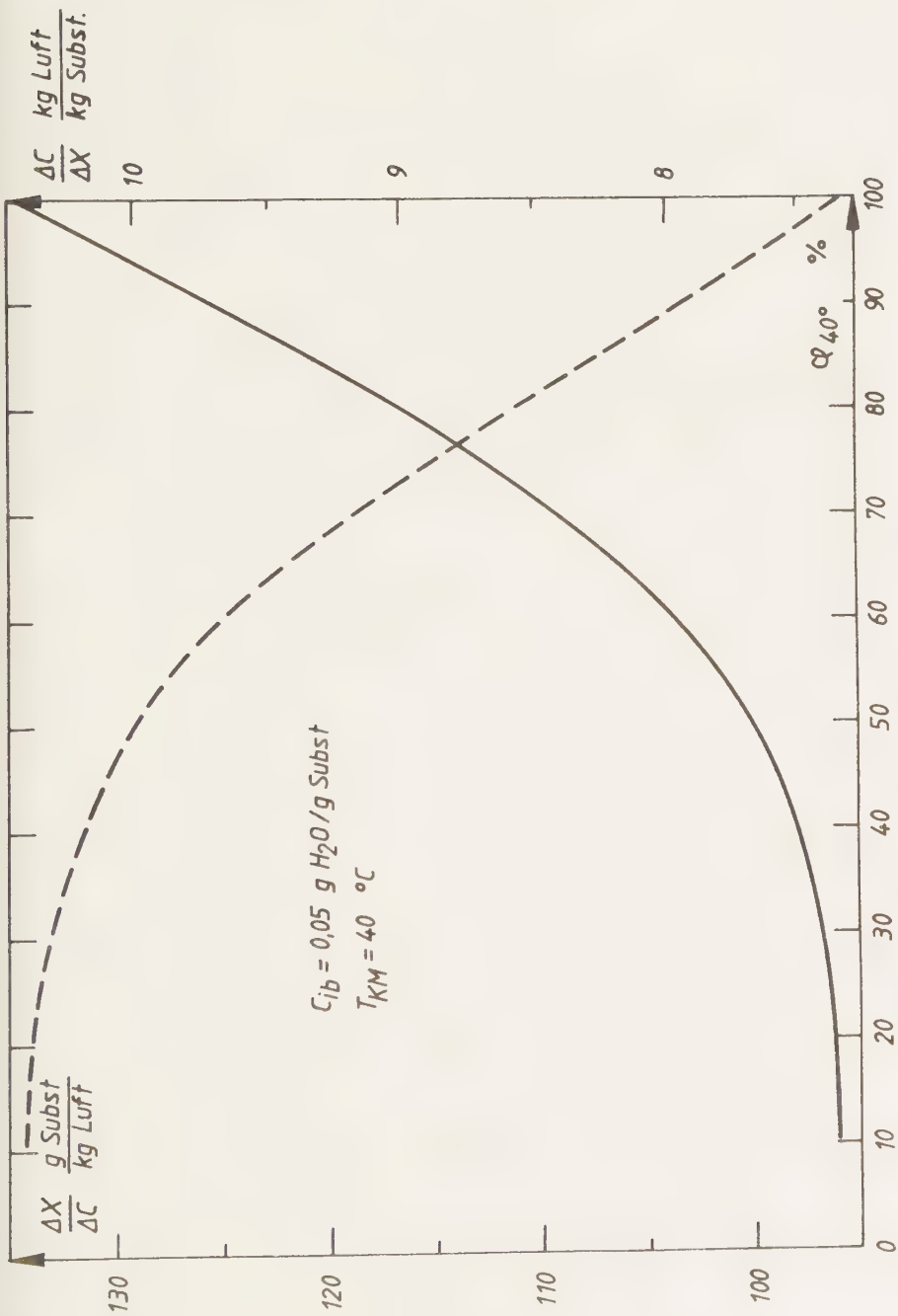


Abb. 7.12 - Erforderliche Trockenperlen-N - Menge pro kg Luft (—) und spezifische Luftmenge (---) in Abhängigkeit der Luftfeuchte

$$C_{ib} = C_{ft} = \rho_{it} W_o e^{-kRT_{it} \ln(P_{s,it}/P_{it})} \quad (7-3)$$

Dabei sind mit den Indizes i und f die Eingangs- bzw. Ausgangsparameter des De- bzw. Adsorptionsprozesses bezeichnet. Die Indizes t und b kennzeichnen den jeweiligen Vorgang.

Mit $P_{it} = P_{s,it} \varphi_{it}$, wobei P_{it} der Wasserdampfpartialdruck, φ_{it} die relative Feuchte der Eingangsluft und $P_{s,it}$ der Sättigungsdruck bei der Trocknungstemperatur T_{it} ist, folgt:

$$C_{ft} = \rho_{it} W_o e^{-kRT_{it} \ln(1/\varphi_{it})}$$

Die Endbeladung der unteren Schicht im Adsorptionsreaktor bei der Temperatur T_{ib} und relative Feuchte φ_{ib} wird beschrieben durch :

$$C_{fb} = \rho_{ib} W_o e^{-kRT_{ib} \ln(1/\varphi_{ib})}$$

Es folgt:

$$\Delta C = C_{fb} - C_{ib} = W_o (\rho_{ib} e^{-kRT_{ib} \ln(1/\varphi_{ib})} - \rho_{it} e^{-kRT_{it} \ln(1/\varphi_{it})})$$

Der Wassergehalt der Eingangsluft ist gegeben durch:

$$x_{ib} = \frac{M_W}{M_L} \frac{P_{ib}}{(P_G - P_{ib})}$$

P_G ist der Gesamtdruck und M_L die Molmasse der Luft.

Mit $P_{ib} = P_{S,ib} \alpha_{ib}$, wobei P_{ib} der Wasserdampfpartialdruck der Eingangsluft und $P_{S,ib}$ der Sättigungsdruck bei der Beladungstemperatur T_{ib} ist, folgt:

$$X_{ib} = \frac{M_W}{M_L} \frac{P_{S,ib} \alpha_{ib}}{(P_G - P_{S,ib} \alpha_{ib})}$$

Der Wasserdampfpartialdruck der Ausgangsluft wird durch die Ausgangstemperatur T_{fb} (sie ist gleich der Eingangstemperatur T_{ib} wegen der Isothermie) und der Anfangsbeladung C_{ib} der oberen Schicht im Adsorptionsreaktor R1 bestimmt. Nach Gleichung (4-3) ist in diesem Fall:

$$P_{fb} = e^{\ln P_{S,ib} + (1/kRT_{ib}) \ln (C_{ib}/\rho_b^{W_0})} \quad (7-4)$$

Gleichung (7-4) kombiniert mit Gleichung (7-3) liefert:

$$P_{fb} = P_{S,ib} \left(\frac{\rho_{it}}{\rho_{ib}} \right)^{1/kRT_{ib}} \left(\frac{P_{S,it}}{P_{it}} \right)^{-T_{it}/T_{ib}}$$

Mit $\rho_{it} \approx \rho_{ib}$ und $P_{it} = P_{S,it} \alpha_{it}$ wird daraus:

$$P_{fb} = P_{S,ib} \left(\frac{1}{\alpha_{it}} \right)^{-T_{it}/T_{ib}}$$

Der Wassergehalt in der Ausgangsluft ist dann:

$$X_{fb} = \frac{M_W}{M_L} \frac{P_{s,ib} \left(\frac{1}{\alpha_{it}}\right)^{-T_{it}/T_{ib}}}{\left[P_G - P_{s,ib} \left(\frac{1}{\alpha_{it}}\right)^{-T_{it}/T_{ib}} \right]} = \frac{M_W}{M_L} \frac{P_{s,ib}}{\left[P_G \left(\frac{1}{\alpha_{it}}\right)^{T_{it}/T_{ib}} - P_{s,ib} \right]}$$

Die am Adsorber abgegebene Wassermenge pro kg Luft ist:

$$\Delta X = X_{ib} - X_{fb} = \frac{M_W}{M_L} \left(\frac{P_{s,ib} \alpha_{ib}}{P_G - P_{s,ib} \alpha_{ib}} - \frac{P_{s,ib}}{P_G \left(\frac{1}{\alpha_{it}}\right)^{T_{it}/T_{ib}} - P_{s,ib}} \right)$$

Die Menge Silicagel pro kg Luft, die dem Adsorptionsreaktor zu- oder abgeführt werden muß, berechnet sich daraus :

(7-5)

$$\frac{\Delta X}{\Delta C} = \frac{M_W}{M_L W_0} \frac{\frac{P_{s,ib} \alpha_{ib}}{P_G - P_{s,ib} \alpha_{ib}} - \frac{P_{s,ib}}{P_G \left(\frac{1}{\alpha_{it}}\right)^{T_{it}/T_{ib}} - P_{s,ib}}}{\beta_{ib} e^{-kRT_{ib} \ln(1/\alpha_{ib})} - \beta_{it} e^{-kRT_{it} \ln(1/\alpha_{it})}}$$

Sind die Luftzustände (T_{it} , φ_{it}) und (T_{ib} , φ_{ib}) bei dem das Adsorbens getrocknet worden ist bzw. befeuchtet wird, bekannt, so kann die spezifische Menge $\frac{\Delta X}{\Delta C}$ berechnet werden. Die Gleichung liefert im Vergleich zu den aus den Isosteren ermittelten Werte einen maximale Abweichung von 9 % für das gewählte Beispiel der Abb. 7.10.

Die Menge feuchter Luft, die pro kg Silicagel getrocknet werden kann, wird durch die inverse Funktion $\frac{\Delta C}{\Delta X}$ gegeben.

Die Abbildung 7.12 zeigt den Verlauf von $\frac{\Delta C}{\Delta X}$ in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Es wird also um so mehr Luft getrocknet, je niedriger die Feuchtigkeit in der Luft ist.

7.8 Luftkühlung durch Verdunstung von Wasser

Luft im Zustand 40 °C, 50 %, isotherm durch Silicagel vom Desorptionsgrad $C_i = 0,06$ g H₂O/g Silicagel getrocknet, erreicht eine Ausgangstemperatur von 40 °C und einen Feuchtegehalt von 0,0022 kg H₂O/kg Luft. Diese kühlt sich beim Durchströmen eines adiabatischen Befeuchters nach dem Diagramm in Abb. 7.13 bis zum Taupunkt $T_s = 16,5$ °C ab. Wird die Luft dagegen adiabatisch getrocknet, dann auf Umgebungstemperatur gebracht und in den Befeuchter geleitet, so erreicht sie die Temperatur $T_s = 25,5$ °C. Hier wird die Qualität der isothermen Entfeuchtung deutlich. Für den ersten isothermen geführten Fall liegt der experimentelle Wert bei $T_s = 16,5$ °C (Abb. 7.11). Bei 30 °C Lufttemperatur und 50 % relativer Feuchte wurde ein Taupunkt von 12 °C erreicht.

7.9 Rolle des Wärmeübertragers E2

Die Aufgabe des Wärmeübertragers E2 ist, die aus dem Adsorptionsreaktor R1 strömende Luft möglichst auf Raumtemperatur zu bringen. Dadurch wird die Temperatur der Luft am Ausgang des Befeuchters weiter herabgesetzt.

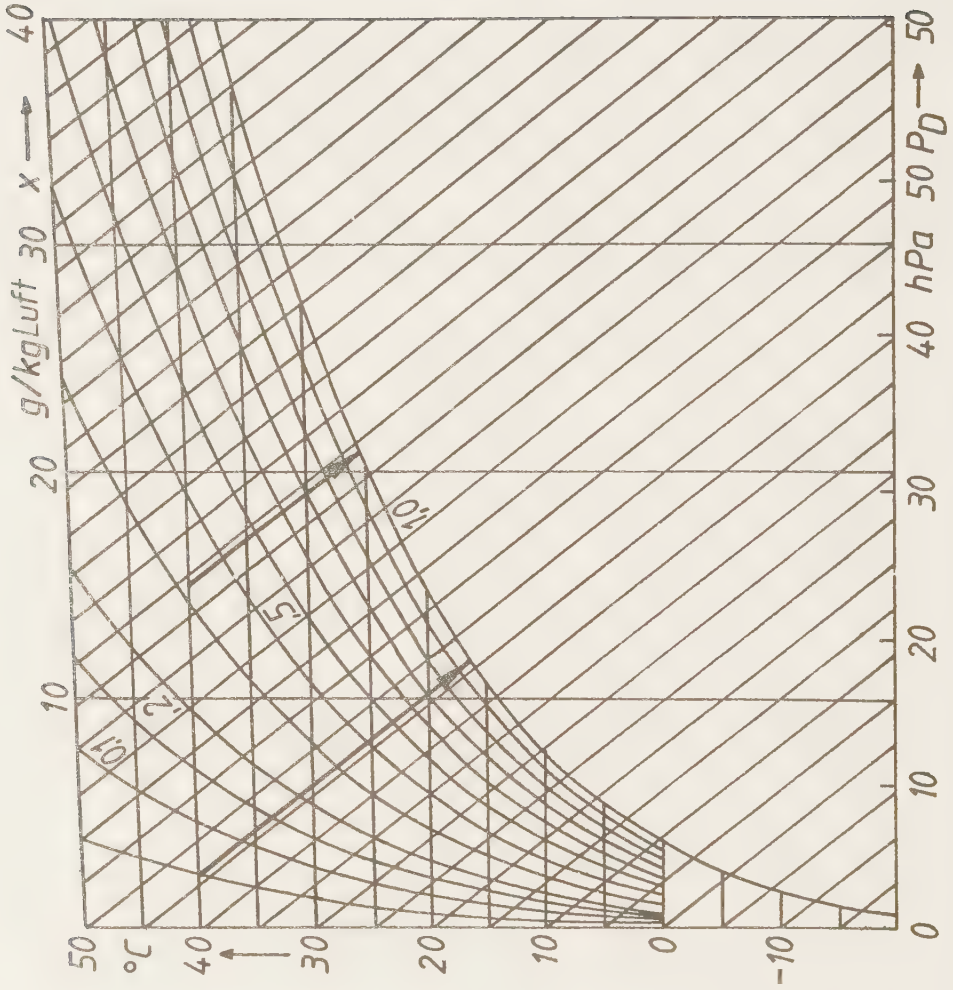


Abb. 7.13 - Zustandsänderung der Luft im adiabatischen Befeuchter

Betrachtet man eine Raumtemperatur von 22 °C und einen Wärmeübertrager mit einem Gütegrad von 75 %, so erreicht Luft von 40 °C und 0,0022 kg H₂O/kg Luft am Ausgang des Befeuchters die tiefere Temperatur 11,5 °C bei 100 % Wasserdampfsättigung. Ohne Wärmeübertrager betrug die Lufttemperatur nur 16,5 °C.

7.10 Regenerieren des Adsorbens

Die Desorption des Silicagels mit solar erzeugter Wärme bei üblicher Umgebungsfeuchte ist fast vollständig. Luft von 50 % relativer Feuchte erhitzt von 40 auf 80 °C, oder von 40 auf 100 °C, durch einen solaren Flachkollektor, führt beim Durchströmen des Silicagels zu einer Desorption $C_f = 0,05$ bzw. $C_f = 0,03$ g H₂O/g tr. Subst. (siehe Abb. 7.7).

Die Temperatur der Luft am Ausgang des Reaktors R2 kann höher oder tiefer als die der Umgebung sein, abhängig von der Beladung und der Temperatur der Eingangsluft.

Die in Kapitel 7.7.1 erwähnte Methode wurde benutzt, um die Ausgangsparameter zu bestimmen. Dabei wird in der Beziehung (7-2) der Index i mit f vertauscht (Desorptionsvorgang). Die gerechneten Werte sind in Abbildungen 7.14 a und 7.14 b dargestellt.

Das direkte Ablesen des Wasserdampfdruckes P_f und der Restbeladung C_f vereinfachen die Abbildungen 7.14 c und 7.14 d.

Die experimentellen Ergebnisse der oben betrachteten Fälle sind in den Abbildungen 7.15 und 7.16 angegeben. Die Anfangsbeladung war 0,22 g H₂O/g Silicagel. Die verschiedenen Kurven entsprechen den Temperaturverläufen an den äquidistanten Meßpunkten im Desorptionsreaktor R2. Sie haben eine charakteristische Form. Die Lufttemperatur steigt an allen Meßstellen über der Schütthöhe relativ schnell auf einen konstanten Wert (50 °C in Abb. 7.15 und 54 °C in Abb. 7.16) Solange die Temperatur konstant bleibt, ist der Wärmestrom,

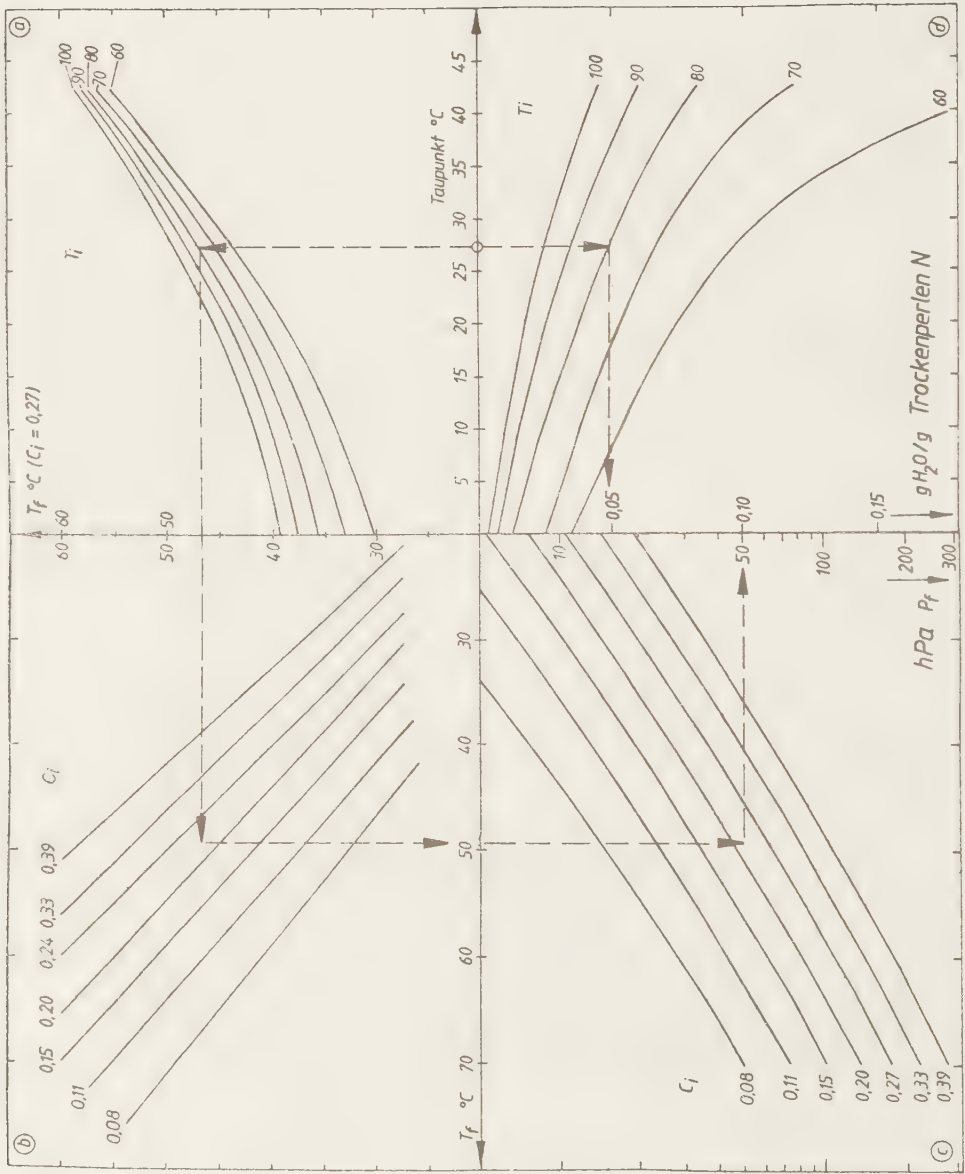
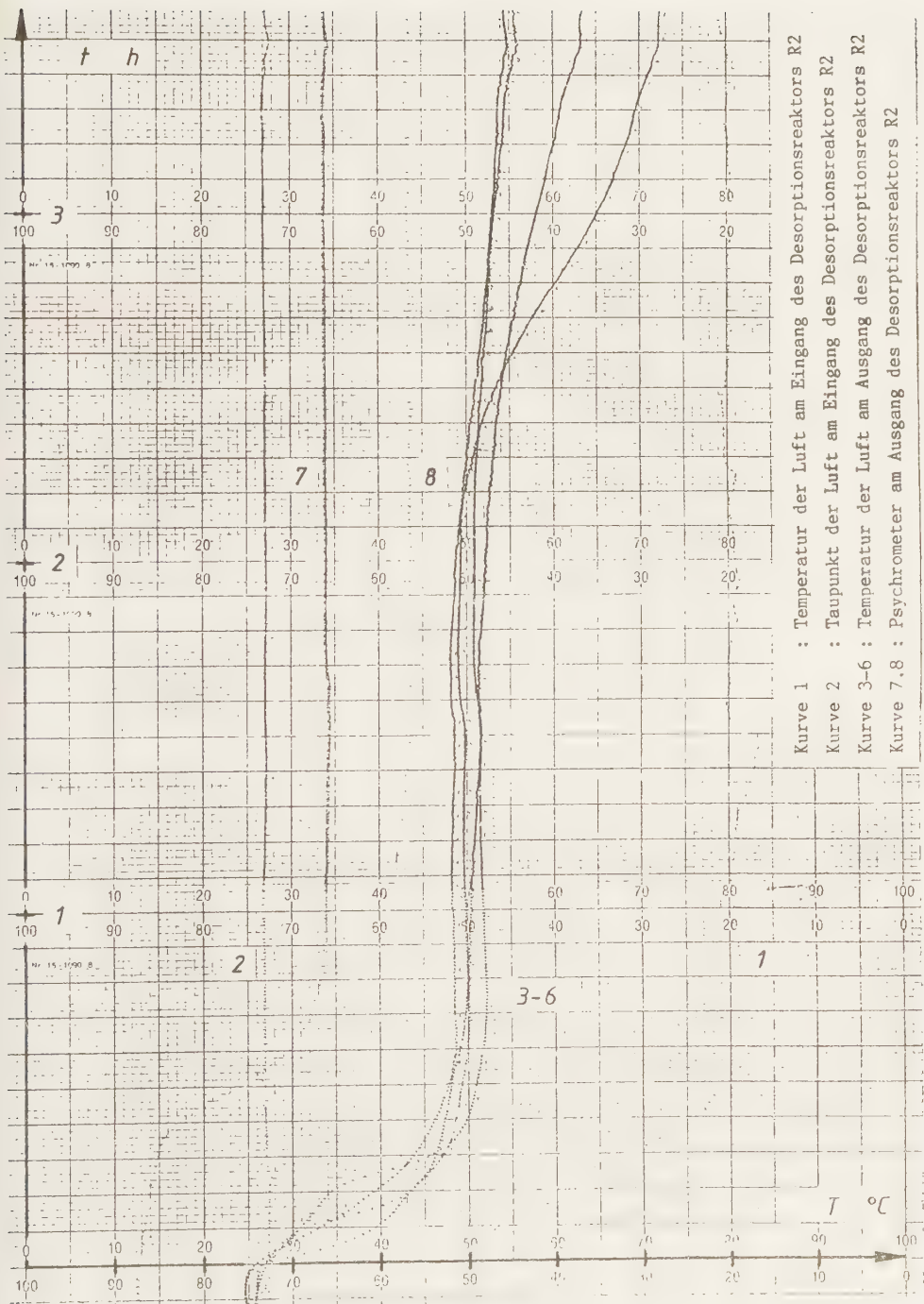


Abb. 7.11 Diagramm zur Bestimmung der Ausdehnungsparameter eines Desorptionsprozesses



Kurve 1 : Temperatur der Luft am Eingang des Desorptionsreaktors R2
 Kurve 2 : Taupunkt der Luft am Eingang des Desorptionsreaktors R2
 Kurve 3-6 : Temperatur der Luft am Ausgang des Desorptionsreaktors R2
 Kurve 7, 8 : Psychrometer am Ausgang des Desorptionsreaktors R2

Abb. 7.15 - Ausgangsparameter T_f , P_f eines Desorptionsprozesses bei $T_i = 80$ °C, $P_i = 36$ hPa

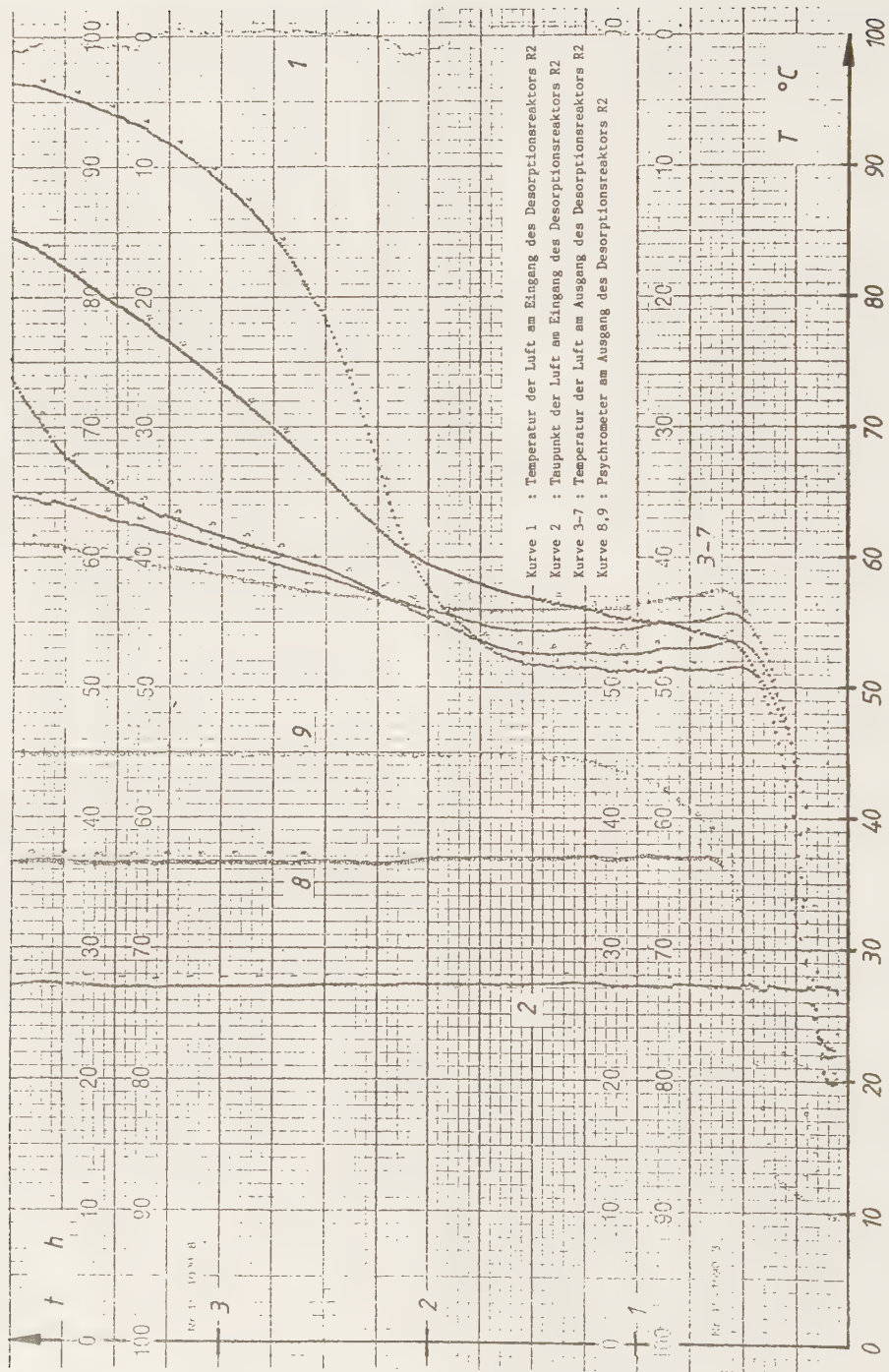


Abb. 7.16 - Ausgangsparameter T_f , P_f eines Desorptionsprozesses bei $T_i = 100$ °C, $P_i = 36$ hPa

der der heißen Luft für die Desorption des Wassers entzogen wird, konstant. Es muß deshalb für stationäre Verhältnisse der Adsorptivstrom auch konstant sein. Das ist aus den unveränderlichen Verläufen der Feucht- und Trockentemperatur im Psychrometer am Reaktorausgang zu ersehen. Nach dem ersten Temperaturanstieg schiebt sich eine Stoffübergangszone in Strömungsrichtung durch das Schüttbett. Passiert sie eine Meßstelle, steigt die Temperatur an, gleichzeitig sinkt der Wassergehalt der Luft ab, bis die jeweilige Temperatur und Feuchte der Eingangsluft erreicht wird. Die Beziehungen von De- und Adsorptionsfronten sind in /15/, /17/, /3/ ausführlich untersucht.

Die Menge Luft, die benötigt wird, um 1 kg Silicagel bei einer Kollektortemperatur von 80 °C von der Anfangsbeladung $C_i = 0,27$ g H₂O/g Silicagel (entspricht einem Befeuchtungsprozeß bei Umgebungstemperatur und -feuchte: 40 °C, 50 %) zur Restbeladung $C_f = 0,05$ g H₂O/g Silicagel, zu trocknen, ist als Funktion der relativen Feuchte der Umgebungsluft in Abb. 7.17 dargestellt. Die Umgebungstemperatur wurde gleich 40 °C angenommen.

Hält man die atmosphärischen Außenbedingungen konstant und ändert man die Kollektortemperatur, so erhält man den Verlauf in Abbildung 7.18.

Analog zu dem Beladungsprozeß in Kapitel 7.7.2, läßt sich mit der Dubinin'schen Gleichung (4-3) die Menge Luft, die für das Regenerieren von 1 kg Silicagel nötig ist, berechnen:

(7-6)

$$(\Delta \bar{X})_t = \frac{C_{fb} - C_{ft}}{X_{ft} - X_{it}} = \frac{M_L W_0}{M_W} \cdot \frac{\rho_{ib} e^{-kRT_{ib} \ln(1/\varphi_{ib})} - \rho_{it} e^{-kRT_{it} \ln(1/\varphi_{it})}}{\frac{P_{s,ft}}{P_G \left(\frac{1}{\varphi_{ib}} \right)^{T_{ib}/T_{ft}} - P_{s,ft}} - \frac{P_{s,it} \varphi_{it}}{P_G - P_{s,it} \varphi_{it}}}$$

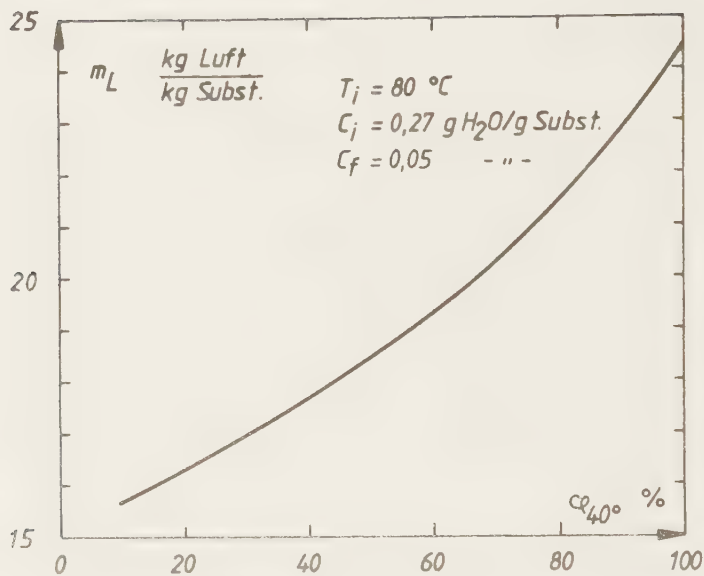


Abb. 7.17 - Erforderliche Luftmengen zur Trocknung in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte

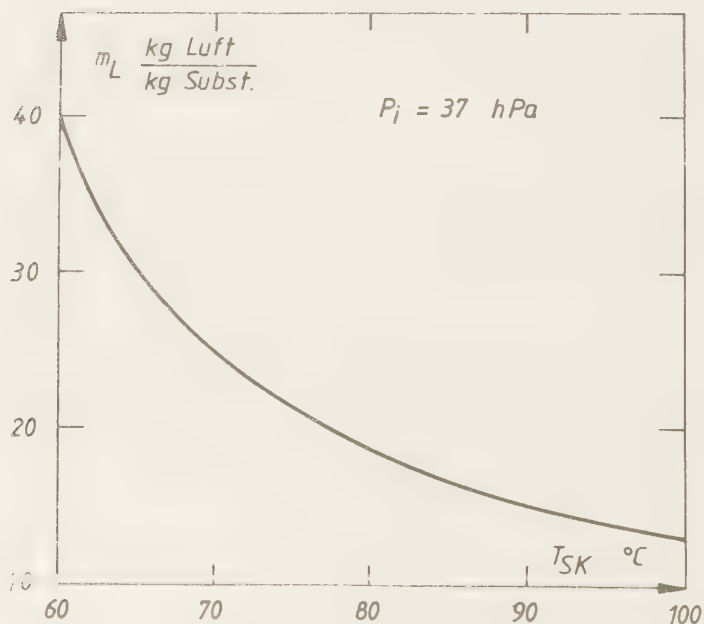


Abb. 7.18 - Erforderliche Luftmengen zur Trocknung in Abhängigkeit von der Kollektor-temperatur

Die Temperatur T_{ft} der Ausgangsluft ist mit der Gleichung (7-2) (nach Vertauschen der Indizes i und f) und der Dubinin'schen Isosteren:

$$\ln P_{ft} = \ln P_{s,ft} + \frac{1}{kRT_{ft}} \ln \frac{C_{ib}}{\rho_{ft}^{w_0}}$$

iterativ zu ermitteln.

Durch die mit Solarkollektoren erhitze Luft wird das Adsorpt aus der Schüttung verdampft und damit Energie gespeichert. Die Energiedichte der Speicherung ist in Abbildung 7.19 als Funktion der Kollektortemperatur dargestellt. Als Parameter ist die relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft bei 40 °C angegeben. Für eine Schüttung von Silicagel, die bis zu einer Restbeladung von 0,05 g H₂O/g Trockenperlen N getrocknet wird, ist die Energiedichte 789 10³ kJ/m³ Silicagel (siehe Tab. 6.3). Nutzbar ist jedoch nur ein Teil davon, wenn das Adsorbens nicht vollständig beladen wird.

7.11 Die Leistungszahl des Klimatisierungssystems

7.11.1 Die thermische Leistungszahl (COP)_{th}

7.11.1.1 Definition

Als thermische Leistungszahl des Klimatisierungssystems wird das Verhältnis der aus dem zu kühlenden Raum zur Klimatisierung abgeführten Wärme Q_k zu der beim Desorptionsprozeß aufgewendeten Wärme Q_d definiert :

$$(COP)_{th} = \frac{Q_k}{Q_d}$$

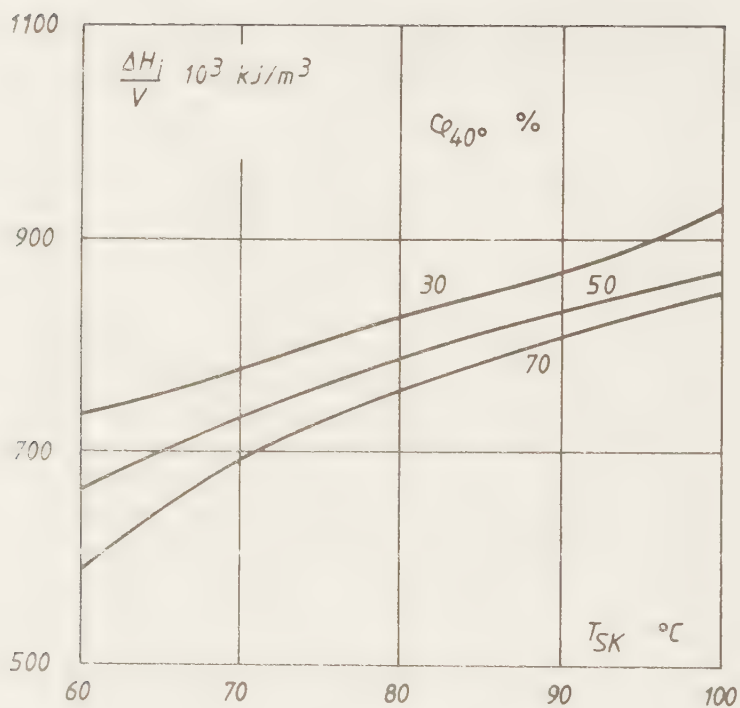


Abb. 7.19 - Energiedichte der Trockenperlen N

7.11.1.2 Ermittlung der aufgewendeten Wärme

Die im System während des Desorptionsvorganges aufgebrauchte Wärme ist:

$$Q_d = \left(\frac{\Delta C}{\Delta X} \right)_t C_P^L (T_{f,SK} - T_{i,SK})$$

Dabei sind $T_{f,SK}$ und $T_{i,SK}$ die Temperaturen der Luft am Ein- und Ausgang des Solarkollektors.

Diese Gleichung ist identisch mit:

$$Q_d = \frac{C_{fb} - C_{ft}}{X_{ft} - X_{it}} C_P^L (T_{it} - T_{i,SK})$$

Mit Berücksichtigung des Gütegrades ϵ_3 des Wärmeübertragers E3 wird schließlich:

$$Q_d = \frac{C_{fb} - C_{ft}}{X_{ft} - X_{it}} C_P^L (T_{it} - [\epsilon_3 (T_{ft} - T_u)] + T_u) \quad (7-7)$$

Geht man von einer Desorptionstemperatur T_{it} aus, dann können die anderen Parameter T_{ft} , X_{ft} und C_{ft} aus dem Diagramm 7.14 entnommen werden.

Die direkte Ermittlung von Q_k ist mit den Gleichungen (7-7) (7-6) und (7-2) möglich.

7.11.1.3 Ermittlung der abgeführten Wärme

Die entzogene Wärme bzw. zugeführte Kälte zur Raumklimatisierung ist:

$$Q_k = \frac{C_{fb} - C_{ib}}{X_{ib} - X_{fb}} C_P^L (T_R - T_{fB}) \quad (7-8)$$

wobei T_R die Kühlraumtemperatur und T_{fB} die Temperatur der Luft am Austritt des Befeuchters ist.

Der Wassergehalt X_{fb} in der Ausgangsluft des Adsorptionsreaktors R1 wird durch die Temperatur T_{KM} des Kühlmittels im Wärmeübertrager E1 und die Anfangsbeladung C_{ib} der Adsorbierschüttung bestimmt. Der entsprechende Wasserdampfpartialdruck kann aus dem Isosterenfeld entnommen werden.

Die Temperatur der Luft am Eingang des Befeuchters ist gegeben durch :

$$T_{iB} = \epsilon_2 (T_{fb} - T_R) + T_R \quad (7-9)$$

Dabei ist ϵ_2 der Gütegrad des Wärmeübertragers E2. Die Temperatur des Raumes T_R ist eine frei wählbare Größe.

Luft im Zustand (T_{iB}, X_{fb}) erreicht nach dem (h, X) -Diagramm in Abb. 7.13 am Ausgang des Befeuchters den Zustand (T_{fB}, X_{ib}) . Mit diesem Luftwassergehalt X_{ib} und der konstanten Temperatur T_{KM} bei der die isotherme Adsorption stattfindet, kann die Endbeladung C_{fb} aus den Isosteren ermittelt werden.

Q_k läßt sich auch ohne Verwendung der Isosteren direkt aus den Gleichungen (7-8) und (7-5) und (7-9) erhalten.

7.11.1.4 Ermittlung des thermischen COP

Für verschiedene Desorptionstemperaturen und die folgenden Bedingungen:

Umgebungstemperatur : $T_u = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft : $F_u = 50 \text{ } \%$

Raumtemperatur : $T_R = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Gütegrad der Wärmeübertrager : $\xi = 75 \text{ } \%$

Relative Feuchte der Luft hinter dem Befeuchter : $\varphi_B = 90 \text{ } \%$

wurde der thermische COP bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.20 zusammengestellt. Die Temperatur T_{KM} des Kühlmittels im Wärmeübertrager El wurde dabei variiert.

7.11.2 Die solare Leistungszahl $(COP)_S$

Der solare COP, definiert als Quotient aus der Kühlleistung und der solar eingestragten Leistung, ist das Produkt von thermischer Leistungszahl und Kollektorwirkungsgrad:

$$(COP)_S = \frac{Q_k}{G_S} = (COP)_{th} \eta_{SK}$$

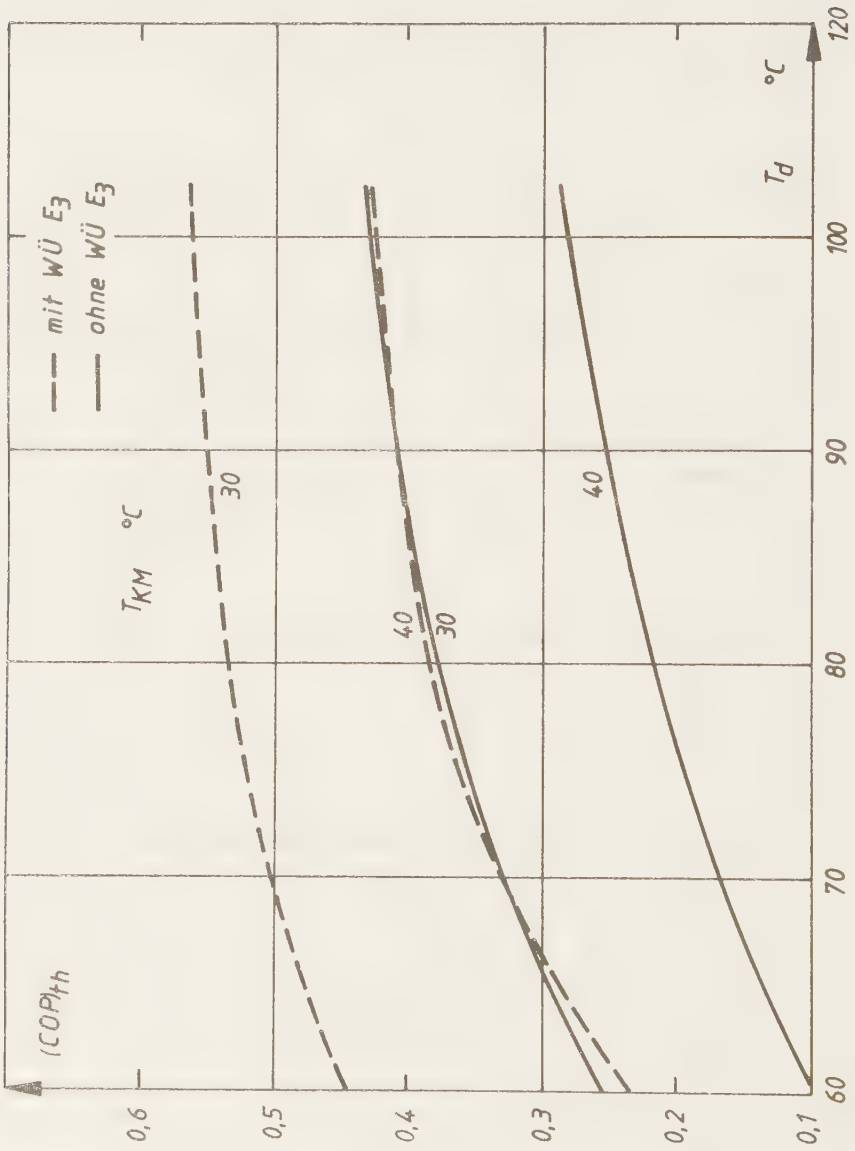


Abb. 7.20 - Thermischer COP des Klimatisierungssystems

Zwei Solarkollektoren SK1 und SK2 werden betrachtet. SK2 ist ein Radialstrom-Kollektor Typ HK 41 /88/. SK1 ist durch das Produkt $\alpha\tau = 0,8$ und den Wärmeverlustkoeffizienten $k = 4 \text{ W/m}^2\text{K}$ charakterisiert. Ihre Wirkungsgrade sind in Abb. 7.21 gegen das Verhältnis $\Delta T/G_s$ aufgetragen. Dabei ist ΔT die Differenz zwischen der mittleren Kollektor- und Umgebungstemperatur.

Die Abbildung 7.22 zeigt den solaren COP des Systems in Verbindung mit den Kollektoren SK1 und SK2, bei einer solaren Einstrahlung von 800 W/m^2 , bei den obengewählten Bedingungen als Funktion der Desorptionstemperatur. Als Parameter ist die Temperatur T_{KM} des Kühlmittels angegeben.

Der energetische Wirkungsgrad eines Kollektors ist eine von der Solarstrahlung abhängige Funktion (siehe Abb. 7.21). Schwächere oder stärkere Einstrahlung wirkt sich deswegen in dem solaren COP des Klimatisierungssystems aus. In Abb. 7.23 ist die Änderung der solaren COP in Abhängigkeit von der solaren Einstrahlung aufgetragen. Die Temperatur des warmen Trägerfluids aus dem Kollektor wurde gleich 80°C angenommen.

7.12 Vergleich des solaren COP der LiBr-Maschine und des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Systems

Die Rechnungen im Anhang 10.8 und die Ergebnisse in Abb. 7.22 zeigen, daß die LiBr-Maschine höhere Desorptionstemperaturen benötigt, um den solaren COP des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Systems zu erreichen.

7.13 Spezifische Kühlkapazität des Silicagels

Die spezifische Kühlkapazität, definiert als die pro kg Silicagel dem Raum zugeführte Kälte, ist mit Gleichung (7-7) und den Bedingungen in 7.11.1.3 ermittelt worden. Die Ergebnisse sind in 7.24 dargestellt. Als Parameter sind die Desorptionstemperatur T_d und die

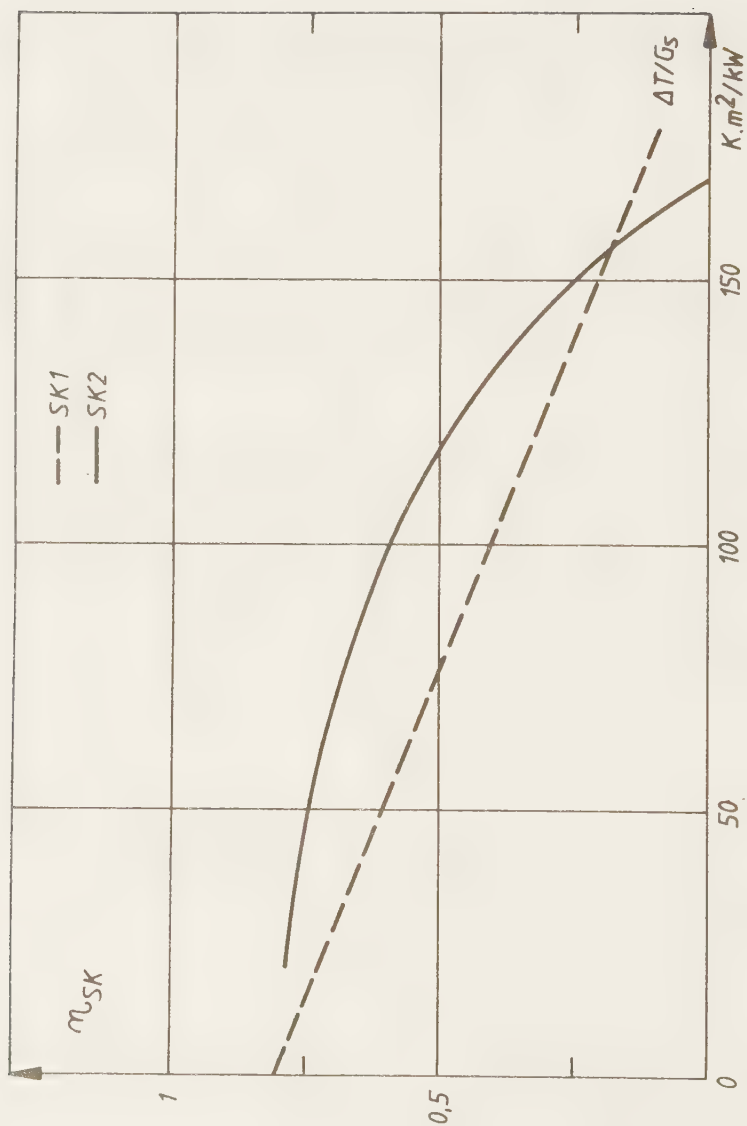


Abb. 7.21 – Wirkungsgrade zweier Solarkollektoren

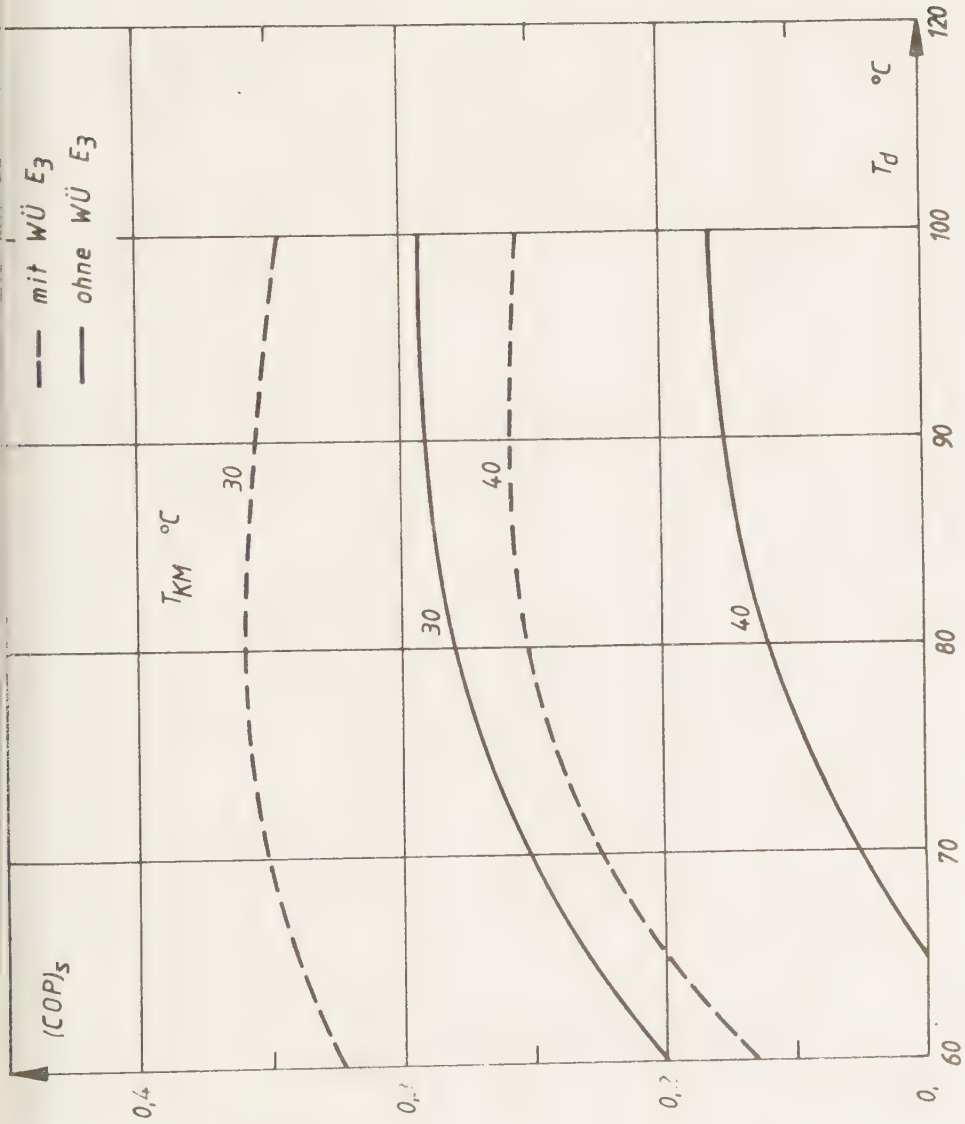


Abb. 7.22 - Solarer COP des Klimatisierungssystems

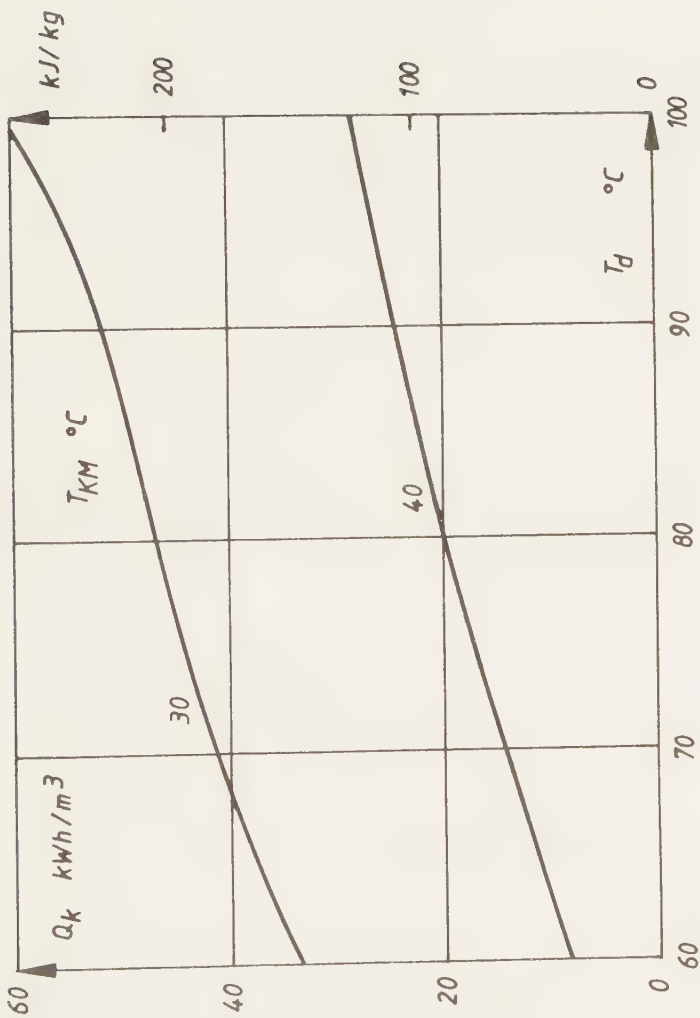


Abb. 7.24 - Spezifische Kühlkapazität der Trockenperlen N

Kühlmitteltemperatur T_{KM} angegeben.

Für eine Kollektortemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Kühlmitteltemperatur von $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Kühlkapazität $Q_k = 169\text{ kJ/l Silicagel}$.

Soll diese Kältemenge von einer LiBr-Maschine erzeugt werden, deren thermischer COP bei einer Generatortemperatur T_g von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der oben erwähnten Kühlmitteltemperatur gleich 0,5 ist, so benötigt sie die Antriebsenergie:

$$E_W = 2 Q_k$$

Wird diese Antriebsenergie nachts oder in Zeiten schwacher Einstrahlung aus der sensiblen Wärme von Wasser im Speicher, dessen Temperatur $T_W = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist, geliefert, so ist ohne Berücksichtigung der Gütegrade der Wärmeübertrager im Austreiber und Speicher die Wassermenge nötig:

$$m = \frac{E_W}{C_W (T_W - T_g)} = \frac{2 Q_k}{C_W (T_W - T_g)}$$

$$= \frac{2 \cdot 169}{4,18 \cdot 10} \text{ kg} = 8,1 \text{ kg}$$

Im Vergleich mit solchen solaren Kühlsystemen, die nachts über einen Warmwasserspeicher versorgt werden, ist die spezifische Kühlkapazität des Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystems mindestens um einen Faktor 8,1 größer.

7.14 Temperatur der abgekühlten Luft und relative Feuchte im Kühlraum

Nach der erwähnten Methode in 7.11.1.3 und für die Bedingungen in 7.11.1.4 sind die Temperaturen T_{fb} der in den zu klimatisierenden Raum geleiteten Luft bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.25 angegeben. Nach Erwärmung der Luft auf Raumtemperatur wird relative Feuchte erreicht, die im Behaglichkeitsbereich liegt (Abb. 7.26).

7.15 Klimatisierung eines 400 m^3 -Einfamilienhauses

7.15.1 Erforderliche Silicagelmenge

Für eine Desorptionstemperatur von 80°C und Kühlmitteltemperatur von 30°C ist nach Abb. 7.24 die spezifische Kühlleistung $Q_k = 203 \text{ kJ/kg Silicagel}$.

Ist zur Klimatisierung des Einfamilienhauses eine Kühlleistung $Q_H = 18 \cdot 10^3 \text{ kJ/h}$ (5 kW) erforderlich, so wird pro Stunde folgende Silicagel-Menge benötigt:

$$\begin{aligned} m_T &= \frac{Q_H}{Q_k} = \frac{18 \cdot 10^3}{203} \text{ kg Silicagel/h} \\ &= 89 \text{ kg Silicagel/h} = 0,107 \text{ m}^3 \text{ Silicagel/h} \end{aligned}$$

Eine Lithiumbromid-Maschine, die nachts betrieben wird, benötigt im Vergleich zum Silicagel-Wasserdampf-Luft-Klimatisierungssystem, zur Speicherung von Wärme, die Wassermenge:

$$m_W = 8,1 \cdot 0,107 \text{ m}^3 \text{ Wasser/h} = 867 \text{ kg Wasser/h}$$

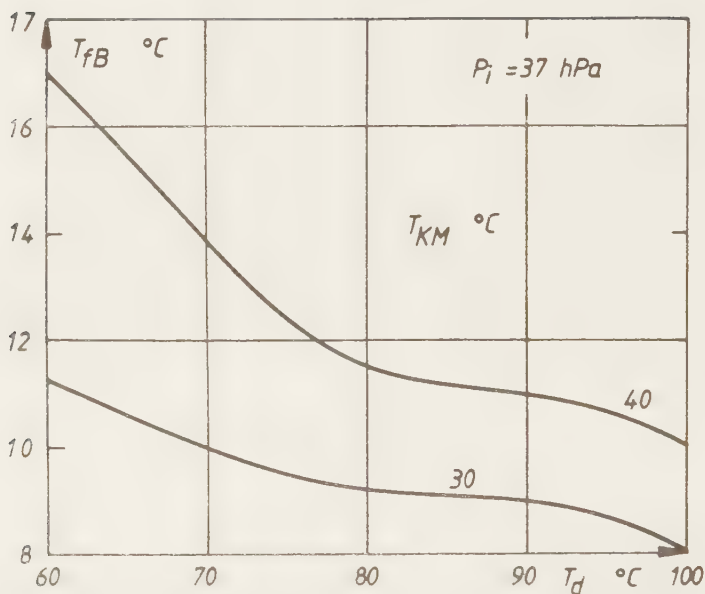


Abb. 7.25 - Temperatur der abgekühlten Luft

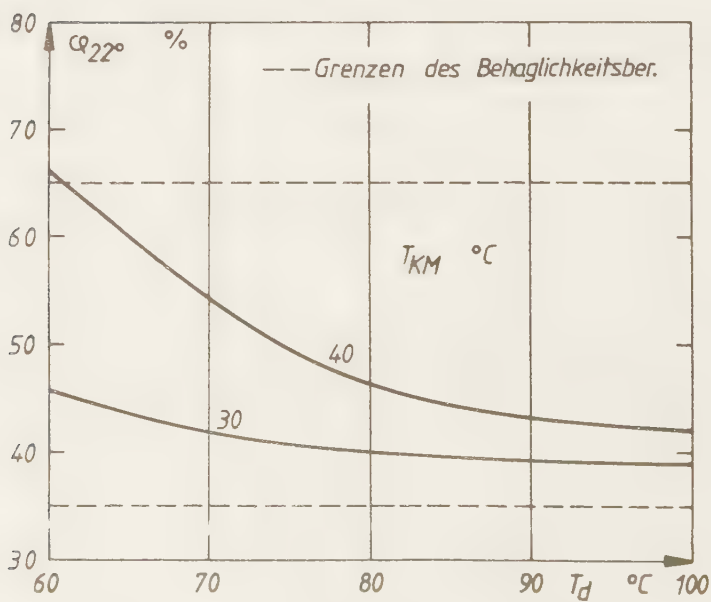


Abb. 7.26 - Relative Feuchte im Kühlraum

7.15.2 Erforderliche Menge an kalter Luft

Die durch das Silicagel-Wasserdampf-Klimatisierungssystem produzierbare spezifische Menge an kalter Luft für die in 7.11.1.4 und 7.15.1 angegebenen Bedingungen bzw. Temperaturen ist (siehe Abb. 7.27):

$$m_L = 15,9 \text{ kg Luft/kg Silicagel}$$

Zur Klimatisierung des Einfamilienhauses wird pro Stunde die Luftmenge benötigt:

$$\begin{aligned} m_{L,H} &= m_L \cdot m_T = 15,9 \cdot 89 \text{ kg Luft/h} \\ &= 1415 \text{ kg Luft/h} \end{aligned}$$

oder das Luftvolumen

$$v_{L,H} = \frac{m_{L,H}}{\rho_L} = \frac{1415}{1,2} \text{ m}^3/\text{h} = 1179 \text{ m}^3/\text{h}$$

Dies wird durch dreimaliges Umwälzen des Luftvolumens vom Einfamilienhaus erreicht.

7.16 Ermittlung der Druckverluste von Silicagelpellets

Für die Dimensionierung der Klimatisierungsanlage wird der Druckverlust während der Be- oder Entladung des Adsorbens benötigt. Damit der Energieverbrauch des im System benutzten Gebläses minimal wird, müssen die Druckverluste in den Leitungen, Wärmeübertragern und besonders in den Reaktoren gering sein. Der Druckverlust in einem Adsorberbett ist proportional zur Kolonnenhöhe und zu der Geschwindigkeit der durchströmenden Luft. Er kann durch eine Gleichung dargestellt werden, die Ergun /89/ empirisch abgeleitet hat:

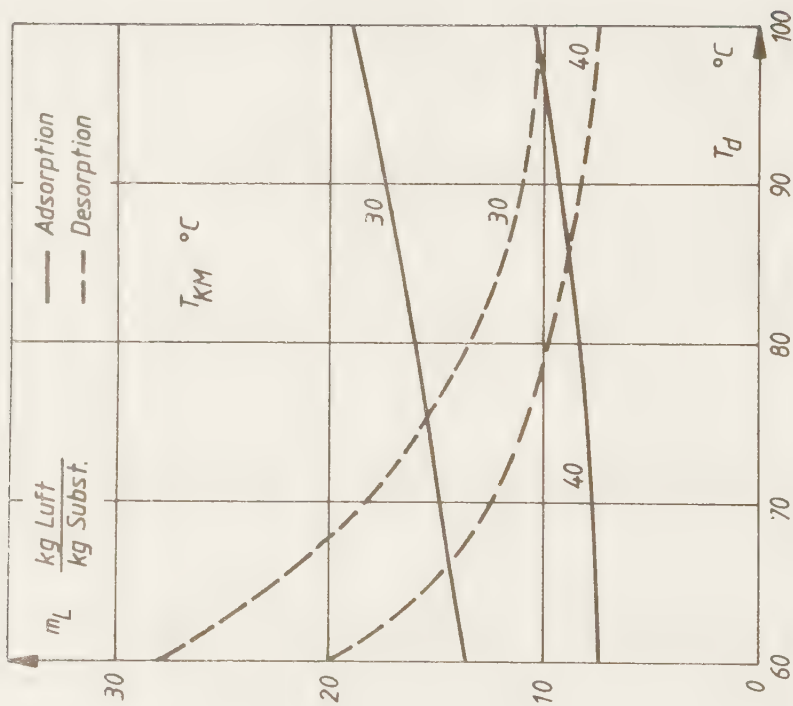


Abb. 7.27 - Entfeuchtete und erforderliche Luftmengen zur Desorption

$$\frac{\Delta P}{L} = k_1 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\eta \cdot v_0}{d_p^2} + k_2 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho \cdot v_0^2}{d_p}$$

Darin bedeuten:

$$\frac{\Delta P}{L} = \text{Druckverlust pro Meter Schütthöhe (Pa/m)}$$

$$k_1; k_2 = \text{Konstanten}$$

$$\varepsilon = \text{Zwischenkornvolumen/Gesamtvolumen der Schüttung}$$

$$\eta = \text{dynamische Zähigkeit des Fluids (kg/m s)}$$

$$v_0 = \text{lineare Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, bezogen auf den Gesamtquerschnitt der Schüttung (m/s)}$$

$$d_p = \text{mittlerer Durchmesser der Pellets (m)}$$

$$\rho = \text{Dichte des Fluids (kg/m}^3\text{)}$$

ε , k , d_p wurden experimentell bestimmt. Für die Trockenperlen N-Schüttung gilt:

$$\varepsilon = 0,33 ; \quad k_1 = 200 ; \quad k_2 = 1,75 ; \quad d_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Die Abbildung 7.28 zeigt den spezifischen Strömungswiderstand $\Delta P/L$ für eine Luftgeschwindigkeit von 0 bis 0,7 m/s und eine Temperatur $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

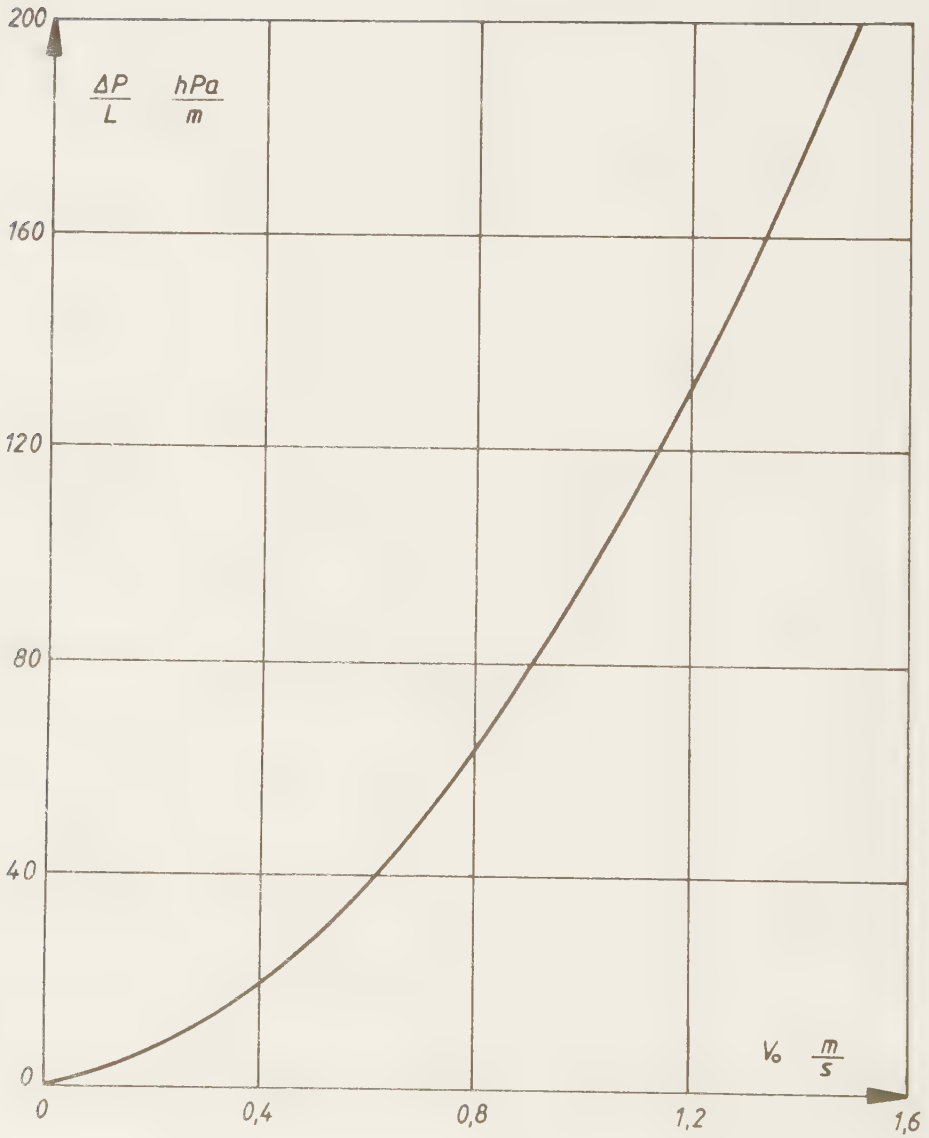


Abb. 7.28 - Druckverluste in einer Trockenperlen-N-Schüttung

7.17 Hilfsernergien

Für Gebläse, Wasserpumpe und Transport des Adsorbens wird elektrische Hilfsenergie benötigt. Im folgenden wird die für die Einzelgeräte erforderliche Leistung relativ zu der Kühlleistung des Systems abgeschätzt.

7.17.1 Hilfsenergie für die Gebläse

Die Antriebsleistung eines Ventilators ist abhängig vom Luftvolumenstrom $\dot{V}_L$ und der zu überwindenden Druckdifferenz ΔP . Sie ist unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades η_V gleich:

$$P_V = \frac{\dot{V}_L \Delta P}{\eta_V} = \frac{\dot{m}_L \Delta P}{\rho_L \eta_V}$$

verglichen mit der Kälteleistung

$$\dot{Q}_k = \dot{m}_L C_P^L (T_R - T_{fB})$$

ist der prozentuale Anteil:

$$\eta_{HE} = \frac{P_V}{\dot{Q}_k} = \frac{\Delta P}{\rho_L C_P (T_R - T_{fB}) \eta_V}$$

In einem Reaktor von 1 m Höhe und einer Luftgeschwindigkeit von 0,2 m/s ist nach Abb. 7.28 der Druckverlust $\Delta P = 650$ Pa. Die Temperaturdifferenz $(T_R - T_{fB})$ ist für das gewählte Beispiel in 7.15.1 ca. 12 K (siehe Abb. 7.25). Mit einem Gebläsewirkungsgrad von 0,7 ergibt sich dann:

$$\eta_{HE,G} = \frac{650}{1,2 \cdot 12 \cdot 0,7} 10^{-3} = 6,5 \%$$

Bei einer Kühlung von 5 kW ist $P_V = 325 \text{ W}$.

7.17.2 Hilfsenergie für die Wasserpumpe

Die relative Antriebsleistung der Pumpe im adiabatischen Wasserkreislauf des Befeuchters ist:

$$\eta_{\text{HE,P}} = \frac{P_P}{\dot{Q}_k} = \frac{\dot{m}_W g h}{\dot{Q}_k \eta_P}$$

Wird das 40-fache der verdunsteten Wassermenge zum Berieseln des Befeuchters benötigt ($m_W = 40 X$), so folgt:

$$\eta_{\text{HE,P}} = \frac{40 X g h}{C_P^L (T_R - T_{fB}) \eta_P}$$

Für eine Förderhöhe $h = 2 \text{ m}$, einen Luftwassergehalt $X = 0,0072 \text{ kg H}_2\text{O/kg Luft}$, eine Temperaturdifferenz $T_R - T_{fB} = 12 \text{ K}$ und einen Pumpenwirkungsgrad $\eta_P = 0,7$ erhält man:

$$\eta_{\text{HE,P}} \approx 0,07 \%$$

Ist $\dot{Q}_k = 5 \text{ kW}$, so folgt $P_P \approx 4 \text{ W}$

7.17.3 Hilfsenergie für den Pellet-Transport

E. Lävemann /90/ hat den Transport von Adsorbentien mit einer pneumatischen Förderanlage berechnet. Für eine Fördermenge von 1 kg/s 10 m weit und $2,5 \text{ m}$ hoch transportiert, ist die aufzuwendende Leistung relativ zur Kühlleistung kleiner als $0,1 \%$. Es wurde ein Gebläsewirkungsgrad von 70% angesetzt.

7.18 Nachteile des Klimatisierungssystems

Das in dieser Arbeit untersuchte Klimatisierungssystem hat gegenüber geschlossener Kühlsysteme einige Nachteile:

- Wegen des höheren Strömungswiderstandes in den Reaktoren als im kalten Wärmeübertrager der Ab- und Adsorptionssysteme wird mehr elektrische Hilfsenergie benötigt. Sie kann jedoch durch größere Pellets erheblich reduziert werden.
- Durch den Transport und das Rieseln kann ein Abrieb des Adsorbens auftreten. Er ist bei Trockenperlen minimal, weil die Kugeln eine Härte wie Glas haben.

8. EINSATZ DES MOLEKULARSIEBES 13X ZUR KLIMATISIERUNG

Das Molekularsieb 13X zeigt bei der Adsorption von Wasserdampf scharfe Adsorptionsfronten /87/, /91/. Sein Einsatz anstelle der Trockenperlen N für die Klimatisierung bringt deswegen dem System in Abb. 7.5 folgende Vorteile:

- Ein stationärer Betrieb wird realisierbar. Das Adsorbens braucht nicht mehr von einem Reaktor zum anderen transportiert zu werden, sondern kann in Kolonnen aufgehoben werden, die wie die Abb. 8.1 zeigt wechselweise beladen oder entladen werden .
- Die Verwendung von hohlzylinderförmigen Schüttkörpern wird in stationären Schüttungen möglich. Diese reduzieren die Druckverluste und damit die Hilfsenergie für die Gebläse (es wird aber eine geringere Schüttdichte erreicht).

Nach dem Verfahren in 7.11.1 wurden für das Klimatisierungssystem in Abb. 8.1 , mit Molekularsieb 13X als Adsorber, die thermischen und die solaren COP ermittelt (Abb. 8.2 und 8.3). Die in (7.11.1.3) erwähnten Bedingungen und die Kollektorwirkungsgrade von Abb. 7.21 wurden berücksichtigt.

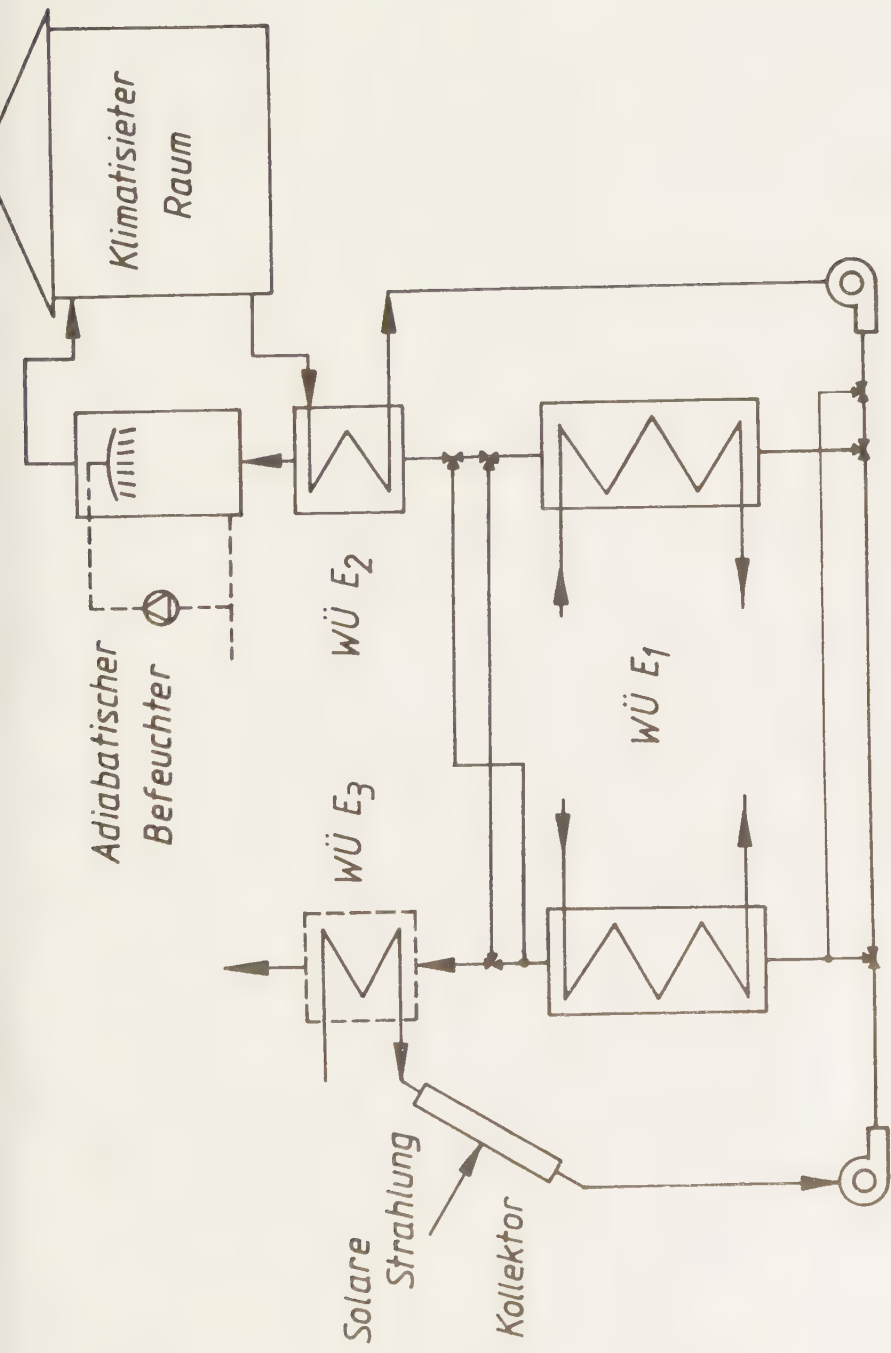


Abb. 8.1 – Klimatisierungssystem mit Festbettreaktoren

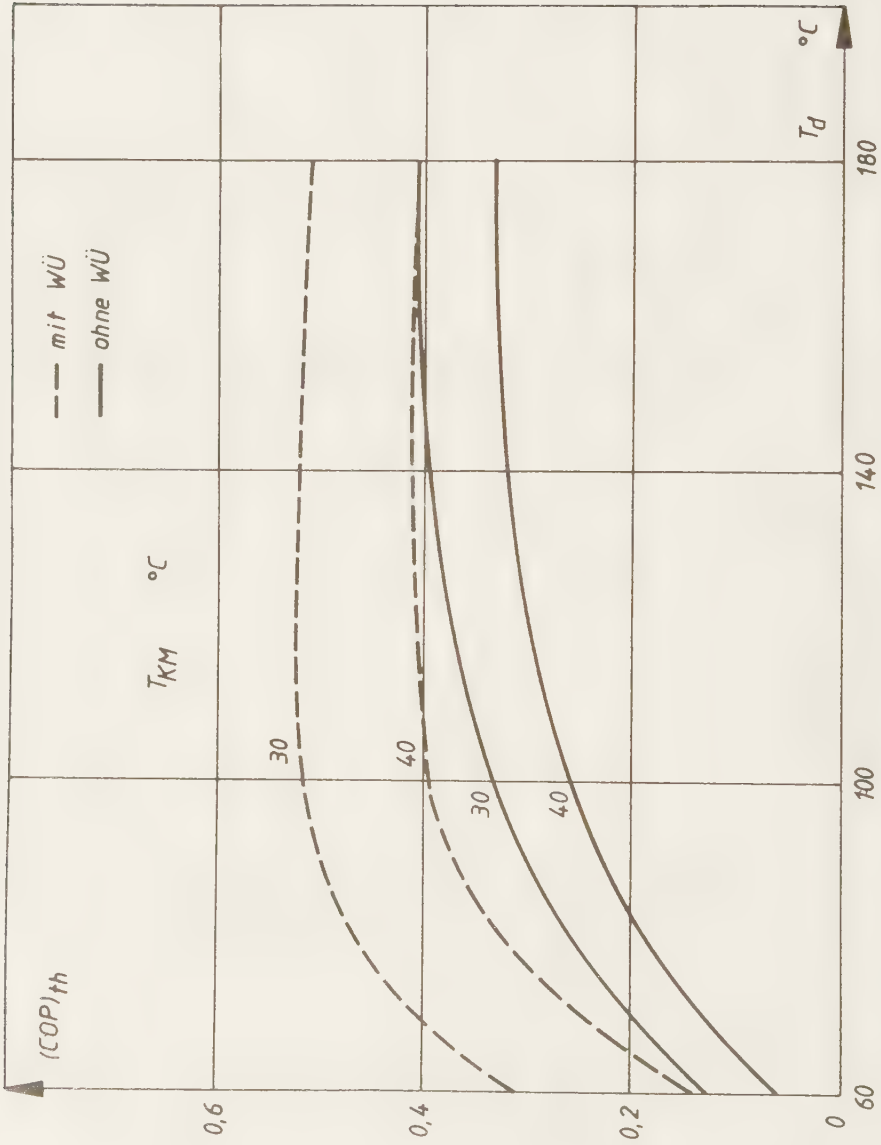


Abb. 8.2 - Thermischer COP des Klimatisierungssystems mit Molekularsieb 13 X

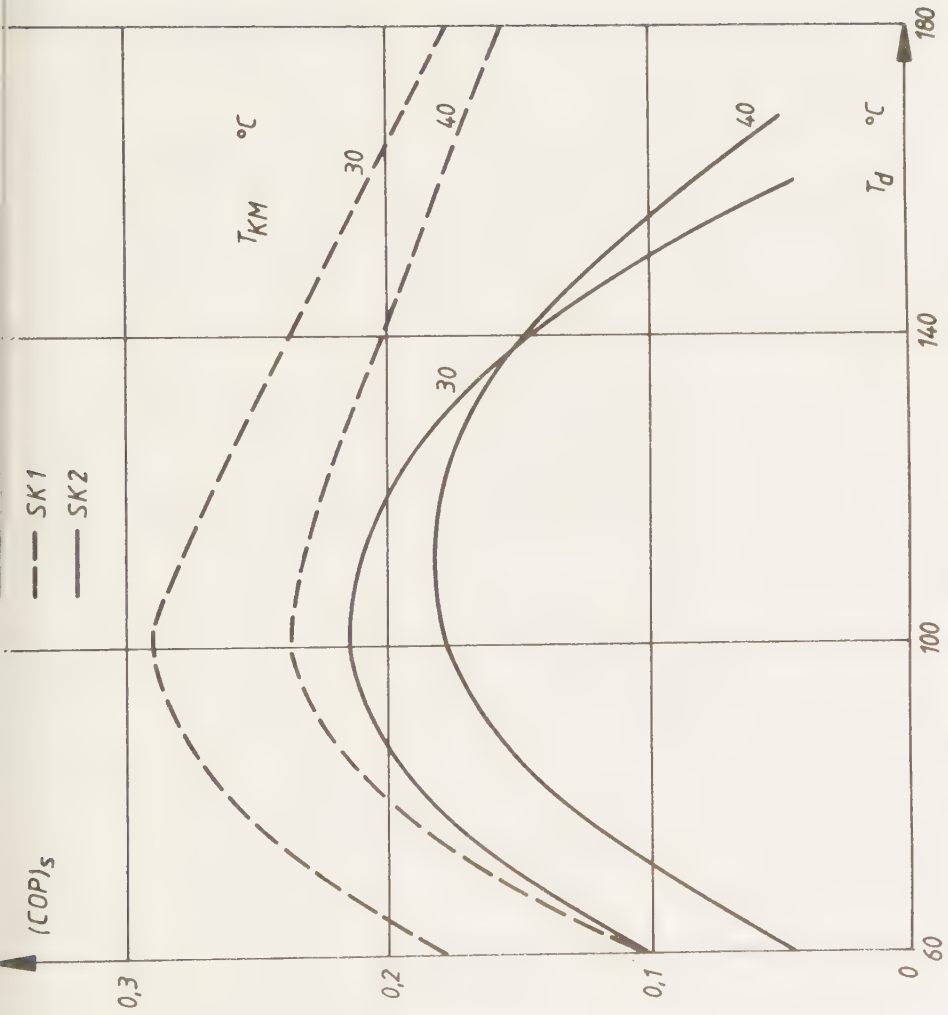


Abb. 8.3 - Solarer COP des Klimatisierungssystems mit Molekularsieb 13 X als Adsorber

Die spezifische Kühlkapazität sowie die spezifische Menge Luft für den Ad- und Desorptionsvorgang sind über die Trocknungstemperatur in Abb. 8.4 bzw. 8.5 aufgetragen. Die Temperatur des Kühlmittels ist als Parameter angegeben.

Ab 100 °C Desorptionstemperatur liefert das Klimatisierungssystem, mit Molekularsieb 13X als Adsorber, thermische COP, die vergleichbar mit den Werten in Abb. 7.20 sind. Die solaren COP fallen jedoch wegen der Verschlechterung des Kollektorwirkungsgrades stark ab. Hocheffiziente Kollektoren, die bei hohen Temperaturen gute Wirkungsgrade erreichen, werden notwendig, um den solaren COP zu verbessern.

Zur Erzeugung der gleichen Kühlleistung bei 100 °C Kollektortemperatur, 30 °C Kühlmitteltemperatur und für die Bedingungen in 7.11.1.3 wird etwa 1,7 mal mehr Molekularsieb 13X als Trockenperlen N benötigt. Die Mengen der beiden Adsorber werden gleich, wenn die Desorptionstemperatur des Molekularsieves 13X auf 130 °C erhöht wird.

Während des Tagesbetriebes läßt sich durch Erhöhung des Lastwechsels die nötige Molekularsieb-Menge stark reduzieren.

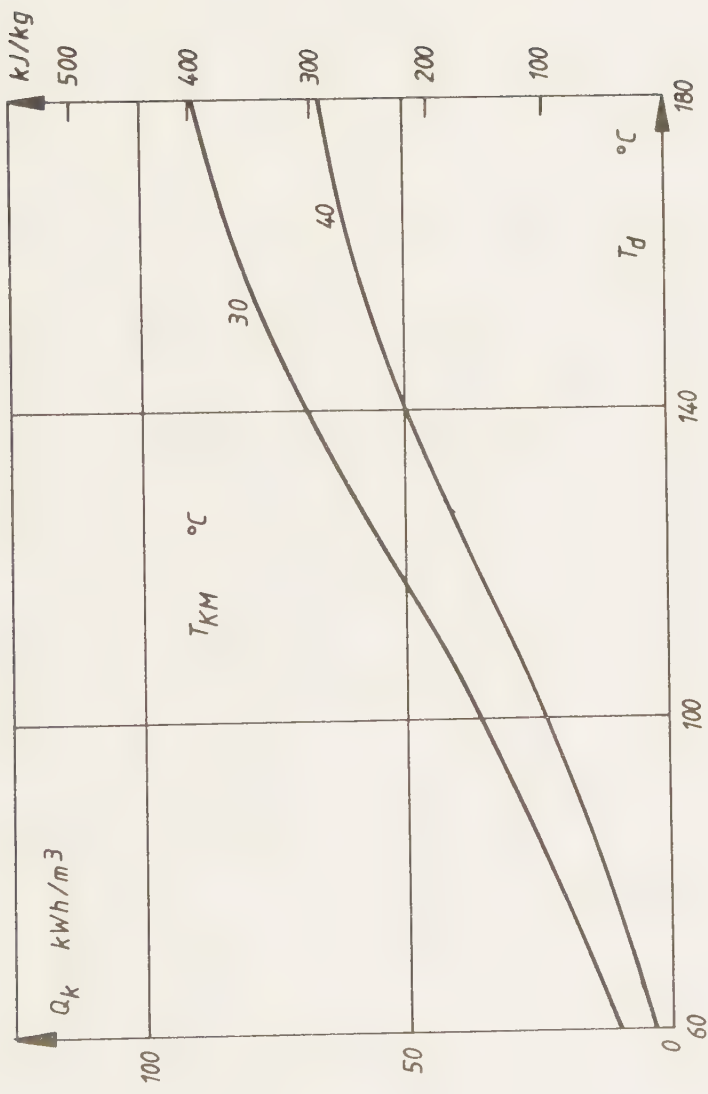


Abb. 8.4 - Spezifische Kühlkapazität des Molekularsiebes 13 X

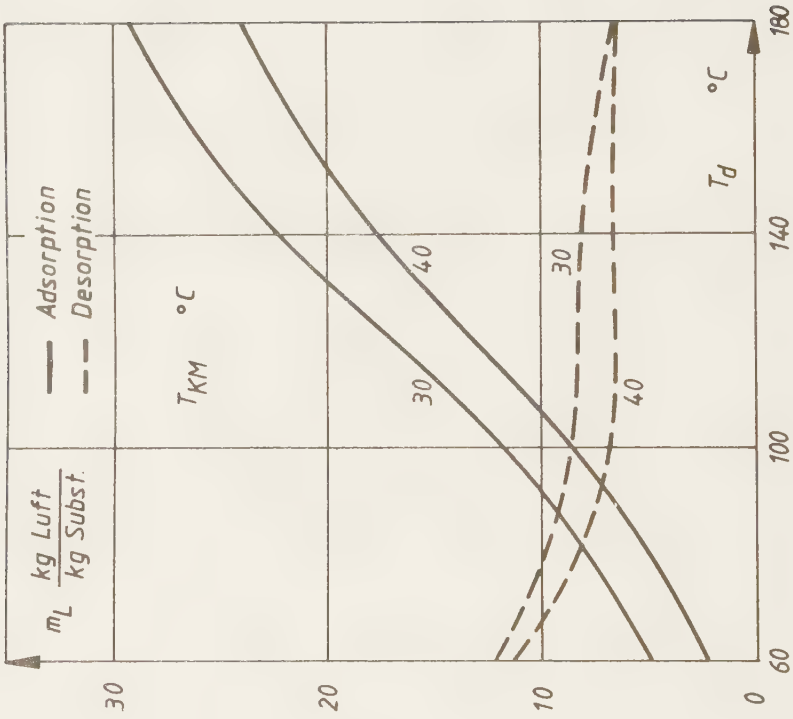


Abb. 8.5 - Entfeuchtete und erforderliche Luftmengen zur Trocknung vom Molekularsieb

9. DAS METHANOL-MOLEKULARSIEB 13X-SYSTEM

9.1. Einsatz des Methanol-Molekularsieb 13X-Paares zur Kühlung

Geschlossene Trägergas- oder Trägergas-freie Adsorptionssysteme mit dem Stoffpaar Methanol-Molekularsieb 13X benötigen hohe Desorptions-temperaturen. Nach den Isosteren in Abb. 6.25 kann das Molekularsieb 13X bei 150 °C und einem Taupunkt von 30 °C ($P=217,68$ hPa) bis zu einer Restbeladung von 0,12 g Methanol/g Molekularsieb 13X getrocknet werden. Die Beladungsbreite ist in diesem Fall gering (0,08 g Methanol/g Molekularsieb 13X) und die erforderlichen Adsorbormengen werden deswegen groß.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Systeme ist jedoch die Möglichkeit der Erzeugung von Temperaturen unter 0 °C. Gelingt es z.B., in einem geschlossenen Molekularsieb 13X-Methanol-Luft-System methanolfreie Luft zu produzieren, so kühlt sich diese, bei Umgebungstemperatur bis 50 °C, durch adiabatische Befeuchtung mit Methanol, unter 0 °C ab (siehe Abb. 9.1.).

Eine mögliche Lösung zur Entfernung von Methanol aus der Luft ist die isotherme Adsorption. Methanolhaltige Luft erreicht nach Durchströmen einer Molekularsieb 13X-Schüttung, deren Anfangsbeladung $C_i = 0,12$ g Methanol/g Molekularsieb 13X ist, bei einer Kühlmittel-

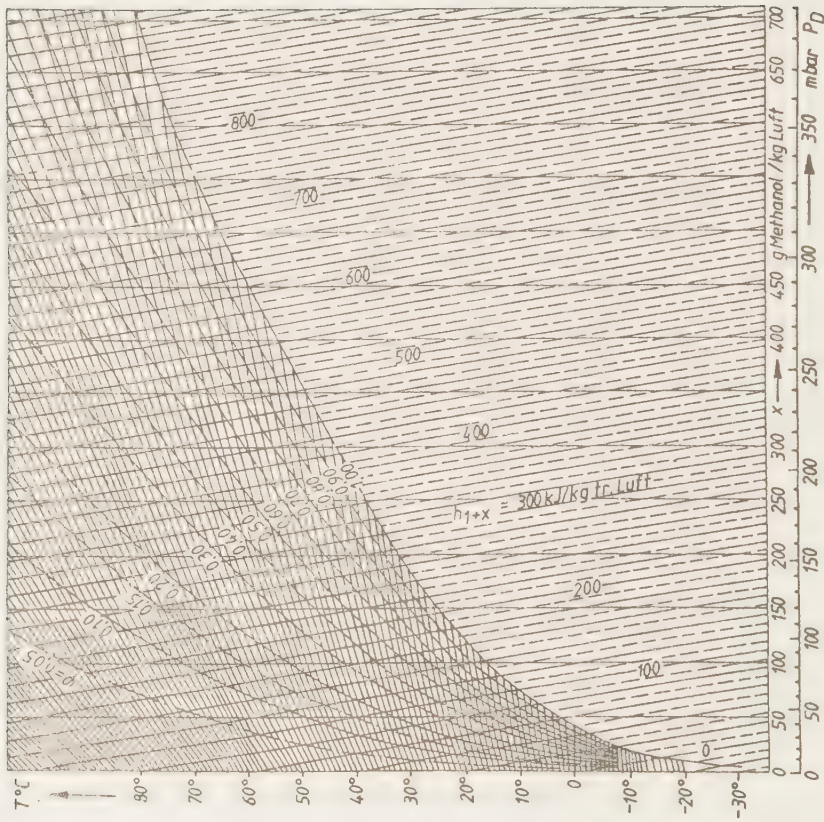


Abb. 9.1 - Zustandsänderung bei Befeuchtung
der Luft mit Methanol

temperatur von 30 °C, einen Dampfdruck $P_f = 0,1$ hPa (siehe Abb.6.25). Beim Methanol-Silicagel-System sind die Desorptionstemperaturen niedrigerer. Rund 100 °C und ein Methanol-Taupunkt von 30 °C liefern im Adsorber eine Beladungsbreite von 0,26 g Methanol/g Silicagel. Aus diesem Grund ist das Methanol-Silicagel-Paar für geschlossene solare Systeme im Niedertemperaturbereich geeignet.

9.2 Einsatz des Methanol-Molekularsieb 13X-Paares in Heizprozessen

Versuche haben gezeigt, daß mit dem Stoffpaar Methanol-Molekularsieb 13X in einem geschlossenen (drucklosen, d.h. 1000 hPa) Trägersystem (Abb. 9.2) hohe Temperaturen erzeugt werden können. Methanolhaltige Luft strömt in eine Kolonne (Zeolithinhalt 3 kg), gibt dort das Methanol ab und heizt sich durch die Adsorptionswärme auf. Die Temperaturerhöhung ΔT der Luft ist als Funktion des Taupunktes T_s und der Anfangsbeladung C_i in Abb. 9.3 angegeben.

Das Regenerieren des Adsorbens bis zu diesen Beladungen benötigt nach Abb. 6.25 Temperaturen von über 200 °C. Diese sind für das System kritisch, denn sie können das Methanol thermisch zersetzen.

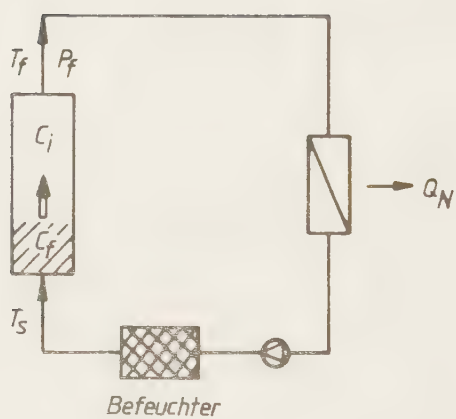


Abb. 9.2 - Heizprozeß

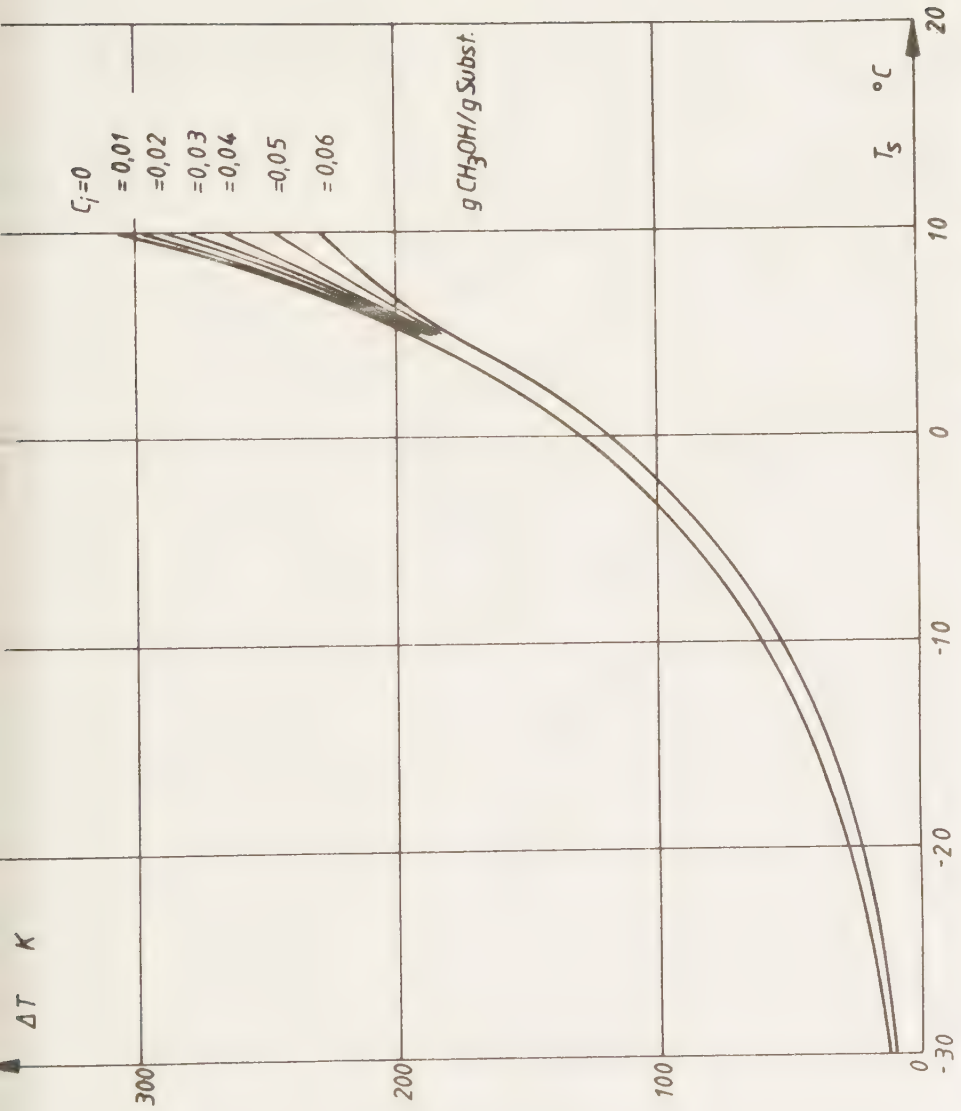


Abb. 9.3 - Temperaturerhöhung in Abhängigkeit der Taupunkt der Eingangsluft

10. ANHANG

10.1 Gleichgewichtskurven aus der Literatur für die Paare Wasserdampf-Trockenperlen N und Wasserdampf-Molekularsieb 13X (siehe Abb. 10.1, 10.2 und 10.3).

10.2. Physikalische Daten des Methanols

Dampfdruck:

$$\ln P = - 6283,3709 \frac{1}{T} + 16,4079$$

$$\text{mit } \frac{1}{T} = \frac{1}{T} - (7,9151 - 1,1607 \ln T) 10^{-3} - 0,8625 10^{-6} T$$

$$P \text{ [hPa] } , \quad T \text{ [K] }$$

(siehe Abb. 10.4)

Verdampfungswärme:

$$L = (1 - 1,1607 10^{-3} T + 0,8625 10^{-6} T^2) \frac{8,314}{32,04} 6283,3709$$

$$T \text{ [K] } , \quad L \text{ [J/g Methanol] }$$

(siehe Abb. 10.5)

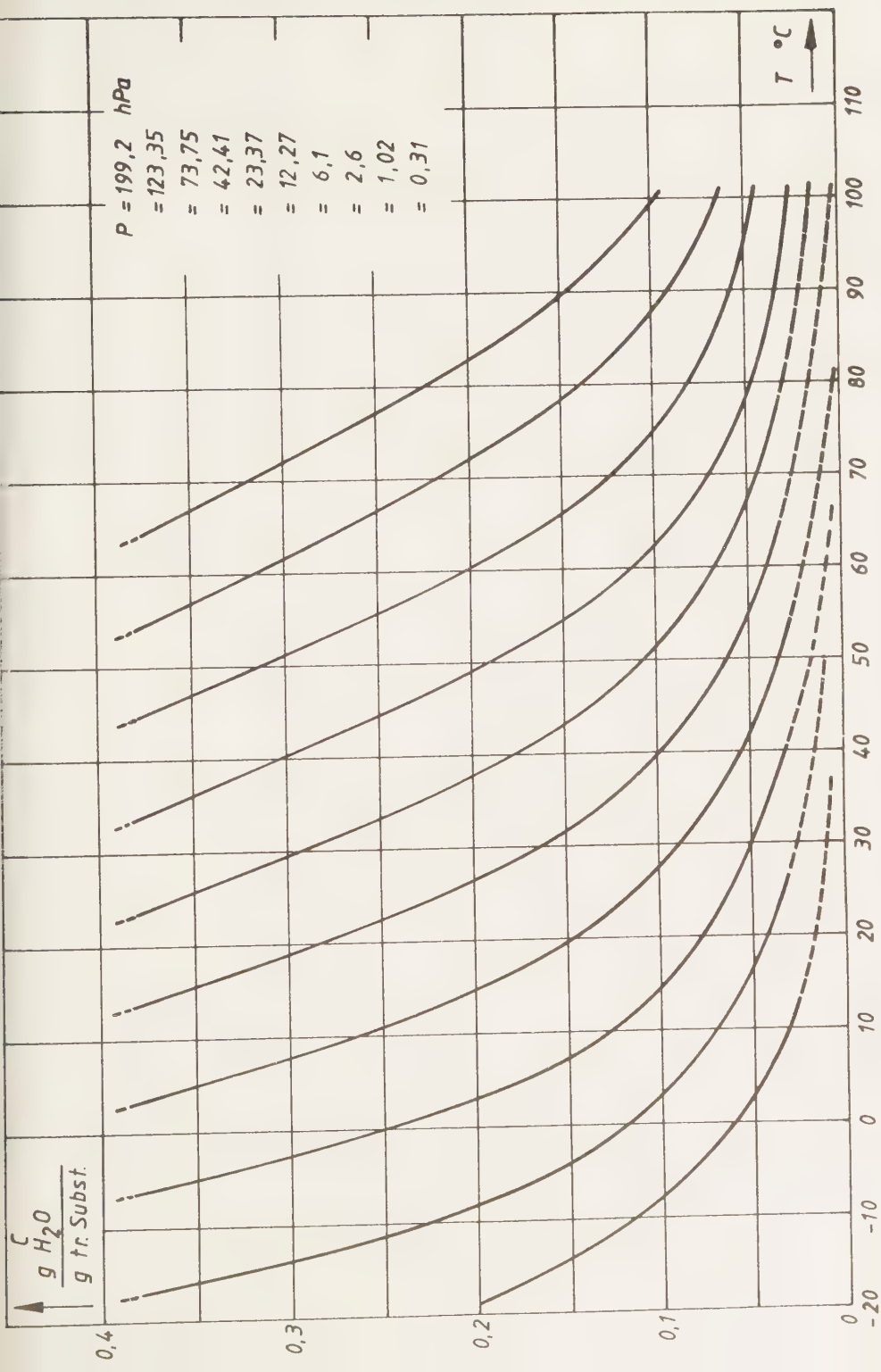


Abb. 10.1 - Isobaren des Wasserdampf- Trockenperlen N - Paares aus / 92 /.



Abb. 10. 2 - Adsorptionsisotherme des Wasserdampf - Trockenperlen N - Paares aus / 3 /.

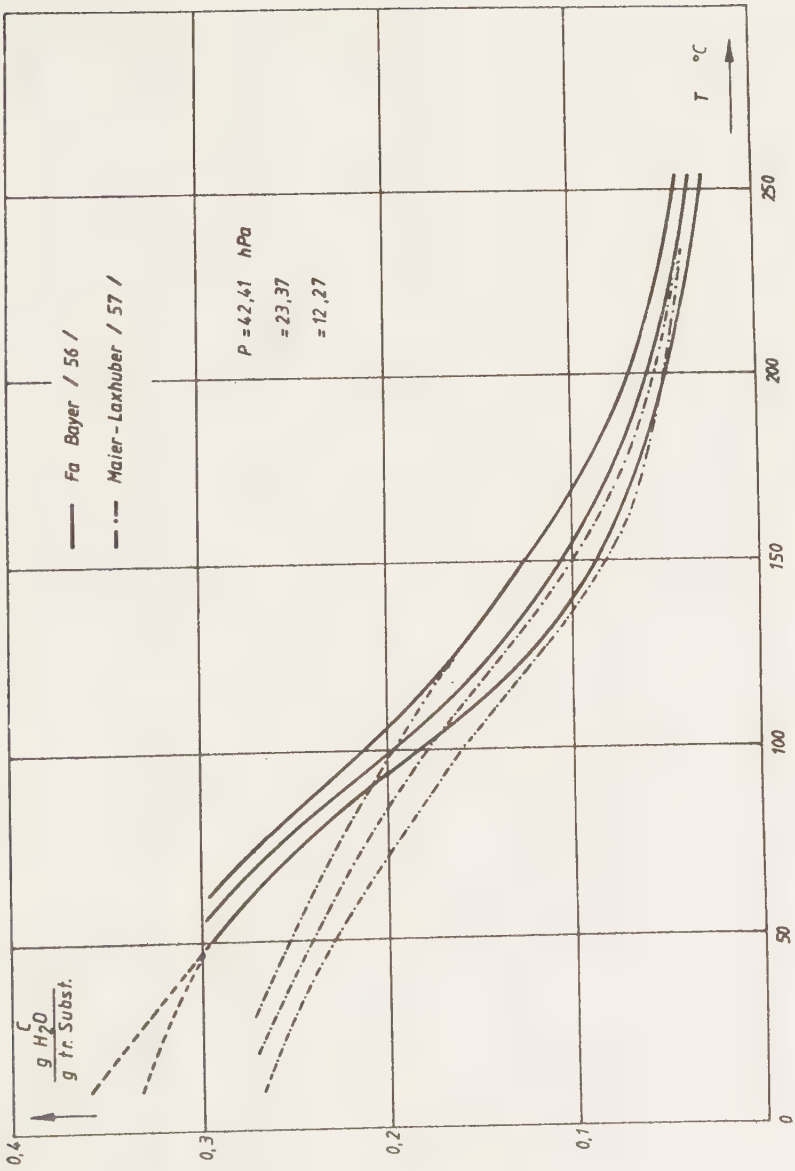
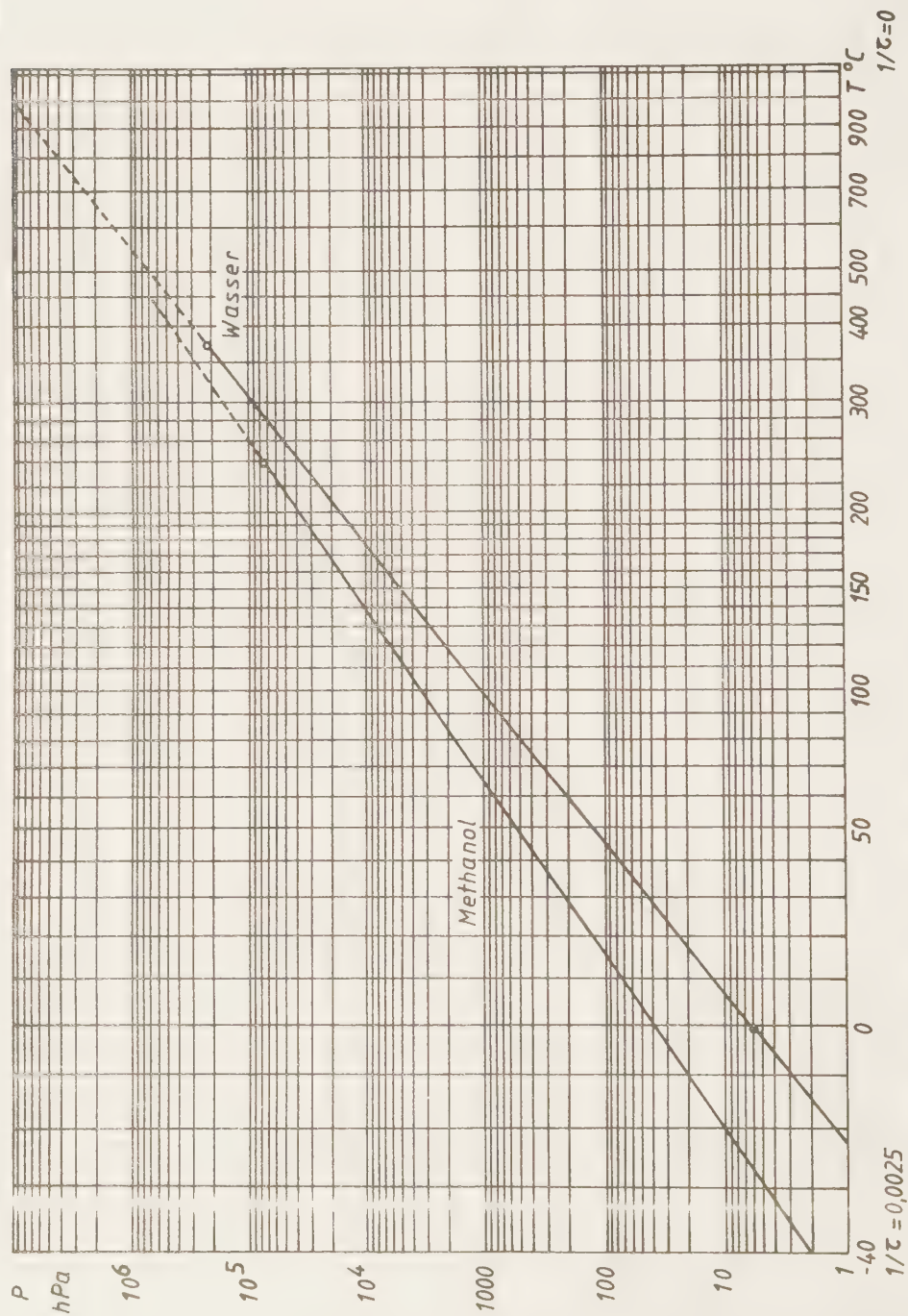


Abb. 10.3 - Isobaren des Paares : Wasserdampf - Molekularsieb 13X (Bayer)



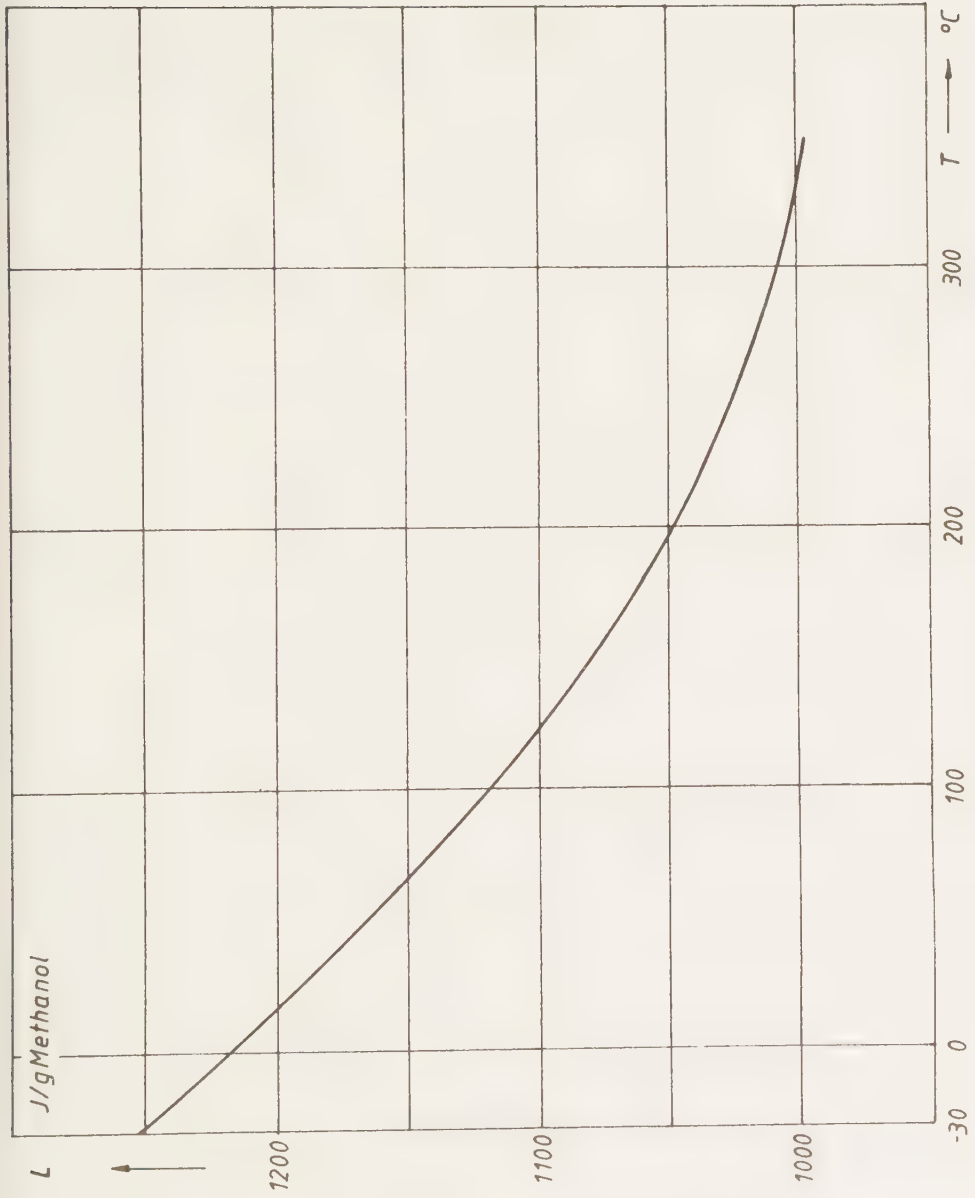


Abb. 10.5 - Verdampfungsenthalpie des Methanol

spezifische Wärmekapazität: (siehe Abb. 10.6)

Kritische Daten:

$$T_2 = 233,43 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad , \quad P_c = 80,920 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Siedetemperatur:

$$T_1 = 64,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Molmasse:

$$M = 32,04 \text{ g/Mol}$$

10.3 Physikalische Daten des Wassers

Dampfdruck:

$$\ln P = - 7249,318253 \frac{1}{T} + 16,46533521$$

$$P \text{ [hPa]}$$

(siehe Abb. 10.4)

Verdampfungswärme:

$$L = (1 - 1,1607 \cdot 10^{-3}T + 0,8625 \cdot 10^{-6}T^2) \frac{8,314}{18} 7249,318253$$

$$L \text{ [J/g H}_2\text{O]} \quad , \quad T \text{ [K]}$$

Kritische Daten:

$$T_2 = 374,15 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad , \quad P_c = 221,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

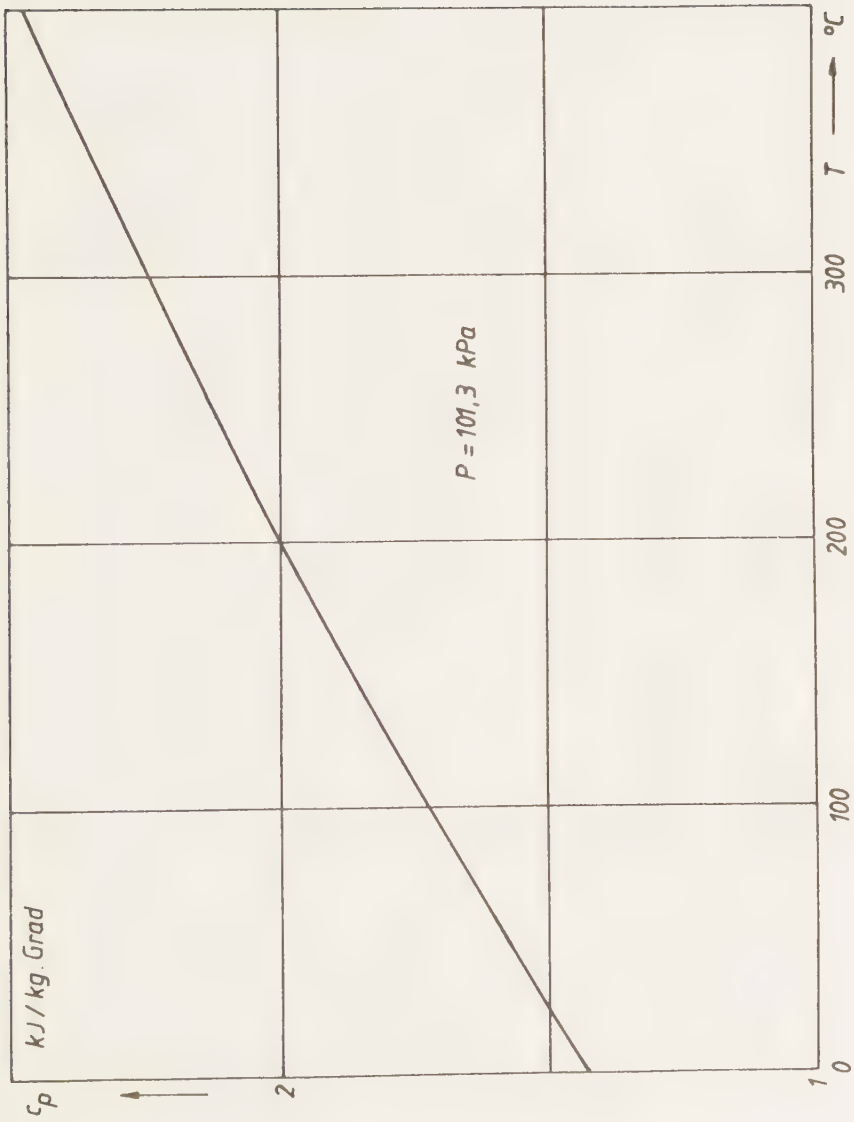


Abb. 10.6 - Spezifische Wärmekapazität des Methanoldampfes / 94/

10.4.2 Desorptionsreaktor

Maße identisch, Kolonnenrohr aus Glas. Die Kolonne ist innen mit 5 mm dicker Siliconmatte ausgekleidet.

Verwendete Teile:

Als Komponenten für die Kolonnen wurden Teile der Firma Schott-Mainz verwendet, die im Baukastensystem zusammensetzbar und umrüstbar sind.

Adsorbermenge:

In jedem Reaktor sind ca $95 \text{ l} = 80 \text{ kg}$ Trockenperlen N.

Zwischen den Temperaturmeßstellen im Abstand von 27 cm liegt jeweils eine Masse von rd. 13 kg Trockenperlen N.

Verrohrung:

Edelstahl-Rohre und Dreiweghähne NW 50 der Fa. Brautechnik GmbH in München.

Durch schraubbare Rohrverbindungen läßt sich dieses System leicht zusammensetzen und verändern.

Gaszähler:

Zur Volumenbestimmung wurde ein Turbinenrad-Quantometer der Fa. Elster AG in Mainz für den Bereich $6 - 100 \text{ m}^3/\text{h}$ verwendet.

Gebälse:

Zwei Hochdruckgebläse der Fa. Leister, Kägiswil/Schweiz.

Nennleistung: 250 W

Durchfluß im Bereich von 50 bis $15 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einem Druckbereich von 20 bis 70 hPa. Gesamtwirkungsgrad zwischen 10 und 20 %

Pneumatische Beförderung:

Sie wurde mit zwei Staubsaugern aus Irland von je 800 W erprobt. Die Einschaltdauer war jeweils nur 20 Sekunden in 1/2 stündigem Rhythmus.

Registrierung:

Zwei 12-Punkte-Drucker mit jeweils 2 zusätzlichen Linien: Firma Kontron GmbH, Eching/München.

Die 12-Punkte-Drucker dienten zur Temperaturregistrierung der Ni-CrNi-Thermoelemente; die Linienschreiber zur Messung zusätzlicher Größen wie Impulse des Gaszählers, Druckverluste.

Für die Messung der absoluten und relativen Luftfeuchtigkeit wurden Psychrometer verwendet. Der Luftdurchfluß wurde an Quantometern der Fa. Fischer & Porter, Göttingen, bestimmt.

10.5 Berechnung des COP einer mit Solarzellen angetriebenen Kompressionskältemaschine

10.5.1 Mögliche Darstellungen des Gesamtsystems

Das System Solarzellen-Kompressionskältemaschine (Abb. 10.7 und 10.8) besteht aus:

- Solarzellen
- Akkumulatoren, die notwendig sind, um die energetische Fluktuationen der Solarzellen auszugleichen und um einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen,
- einem Motor für den Kompressorantrieb,
- einem Wechselrichter falls die Kompressionskältemaschine nur mit Wechselstrom angetrieben werden kann.

10.5.2 Idealer thermischer COP einer Kompressionskältemaschine

Für eine ideale Kältemaschine, die zwischen den Temperaturniveau T_k und T_c arbeitet, ist die maximale Leistungszahl durch den reziproken Carnot-Faktor gegeben:

$$\epsilon_{\max} = \frac{Q_k}{W} = \frac{T_k}{T_c - T_k}$$

Q_k ist die erzeugte Kälte im Verdampfer, W die der Kompressionskältemaschine zugeführte Arbeit, T_k der Verdampfertemperatur und T_c die Temperatur bei der die Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

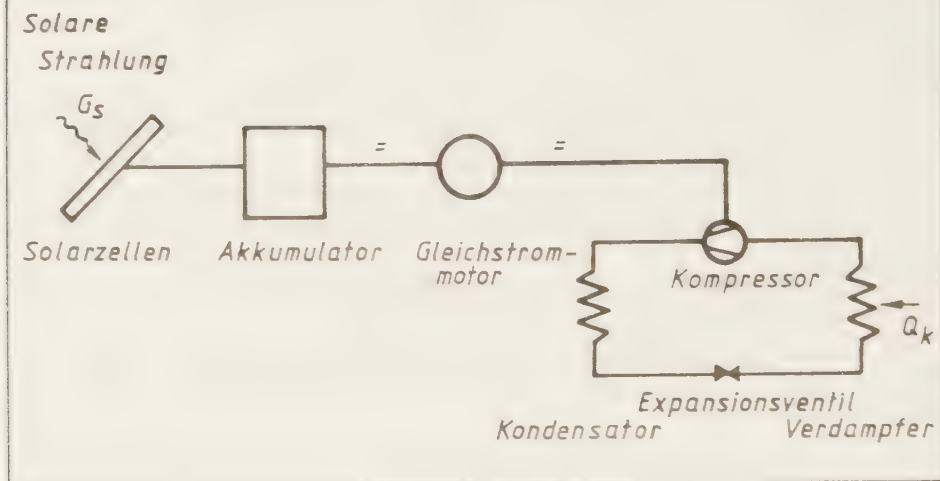


Abb. 10.7 - Das System: Solarzellen - Gleichstrom angetriebener Kältekompressor / 62 /

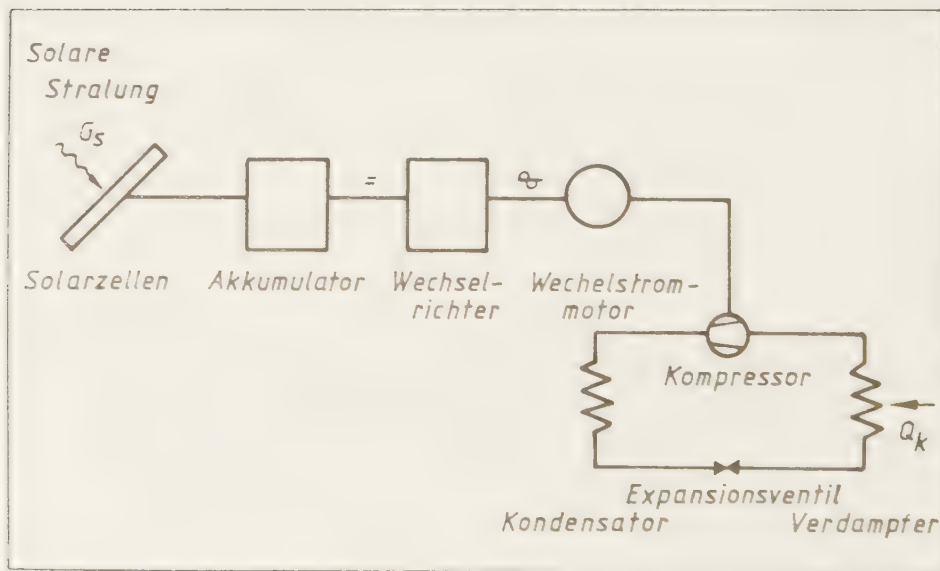


Abb. 10.8 - Das System: Solarzellen - Wechselstrom angetriebener Kältekompressor / 62 /

10.5.3 Reale Leistungszahl der Kompressionskältemaschine

Ist η_m der Wirkungsgrad des Motors, der den Kompressor antreibt und η_{P2} der Gütegrad des Kältekreisprozesses, es ergibt sich als realer thermischer COP:

$$\varepsilon_r = \frac{Q_k}{W} \cdot \eta_{P2} \cdot \eta_m = \varepsilon_i \cdot \eta_{P2} \cdot \eta_m = \frac{T_k}{T_c - T_k} \cdot \eta_{P2} \cdot \eta_m$$

10.5.4 Solarer COP des Gesamtsystems

Der solare COP wird definiert als der Quotient aus der Kälteleistung des Systems $\dot{Q}_k$ und der solaren Einstrahlung G_s :

$$\varepsilon_s = \frac{Q_k}{G_s} = \frac{T_k}{T_c - T_k} \cdot \eta_{P2} \cdot \eta_m \cdot \eta_{wr} \cdot \eta_a \cdot \eta_s$$

Dabei sind η_s , η_a , η_{wr} die Wirkungsgrade der Solarzellen, des Akkumulators und des Wechselrichters.

Unter der folgenden realen Bedingungen:

$$T_k = 278,15 \text{ K } (5 \text{ }^\circ\text{C}) , \quad T_c = 313,15 \text{ K } (40 \text{ }^\circ\text{C}) , \quad \eta_{P2} = 0,6$$

$$\eta_m = 0,8 , \quad \eta_{wr} = 0,6 , \quad \eta_a = 0,7 , \quad \eta_s = 0,1$$

wird der solare COP, für das System in Abb. 10.7 :

$$\varepsilon_s = \frac{278}{313 - 278} \cdot 0,6 \cdot 0,8 \cdot 0,7 \cdot 0,1 = 0,27$$

und für das System in Abb. 10.8 :

$$\varepsilon_s = 0,27 \cdot \eta_{wr} = 0,27 \cdot 0,6 = 0,16$$

10.6 Berechnung des COP eines mit Solarzellen angetriebenen thermoelektrischen Moduls

10.6.1 Maximaler COP des Peltier-Moduls

Der maximale COP der Peltier-Elemente kann aus der folgenden Beziehung erhalten werden /95/:

$$\epsilon_{\max} = \frac{T_k}{T_c - T_k} \frac{\left[1 + \frac{Z}{2} (T_k + T_c) \right]^{1/2} - \frac{T_c}{T_k}}{\left[1 + \frac{Z}{2} (T_k + T_c) \right]^{1/2} + 1}$$

wobei Z die Gütezahl der thermoelektrischen Stoffpaare, T_k und T_c die Temperaturen der kalten und warmen Seite sind.

10.6.2 Maximaler solarer COP des Gesamtsystems

Für ein System bestehend aus Solarzellen, Akkumulatoren und einem Peltier-Modul (Abb. 10.9) ist der solare COP:

$$\epsilon_s = \epsilon_{\max} \cdot \eta_s \cdot \eta_a$$

Mit $T_k = 278,15 \text{ K}$ (5°C), $T_c = 313,15 \text{ K}$ (40°C), $Z = 0,003 \text{ K}^{-1}$,

$$\eta_s = 0,1 \quad \text{und} \quad \eta_a = 0,7$$

erreicht das Gesamtsystem einen solaren COP:

$$\epsilon_s = 0,8 \cdot 0,1 \cdot 0,7 = 0,06$$

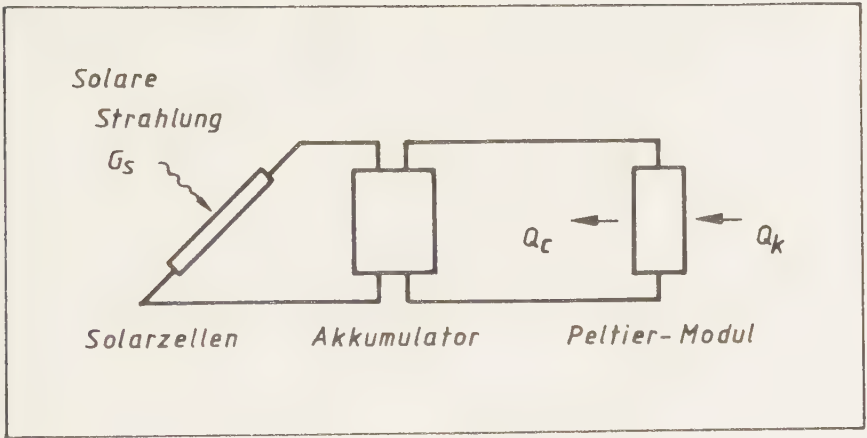


Abb.10.9 - Das System : Solarzellen - Peltier-Modul.

10.7 Berechnung des solaren COP des Systems: Solarkollektor-Wärmekraftmaschine-Kompressionskältemaschine

10.7.1 Idealer thermischer COP des Systems: Wärmekraftmaschine-Kompressionskältemaschine

Die Ankopplung einer Carnot-Wärmekraftmaschine mit einer Carnot-Kompressionskältemaschine liefert eine ideale Maschine, die zwischen drei Temperaturniveaus arbeitet (Abb. 10.10). Der thermische COP dieses Systems ist gleich dem Produkt der Carnot-Wirkungsgrade beider Maschinen:

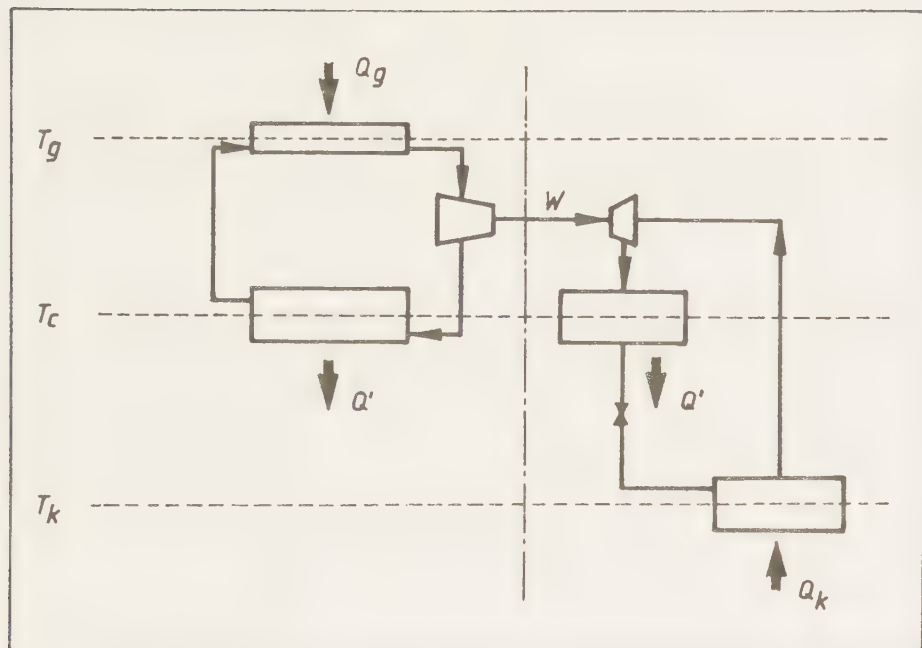
$$\epsilon_{W-K} = \frac{W}{Q_g} \cdot \frac{Q_k}{W} = \frac{T_g - T_c}{T_g} \cdot \frac{T_k}{T_c - T_k}$$

Dabei ist Q_g die der Wärmekraftmaschine zugeführte Wärme bei der Temperatur T_g und W die erzeugte Arbeit.

10.7.2 Realer thermischer COP des Systems:

Werden η_{P1} , η_{P2} als Gütegrad der beiden Kreisprozesse gesetzt, so erreicht das System den thermischen COP:

$$\epsilon_{W-K,r} = \frac{T_g - T_c}{T_g} \cdot \frac{T_k}{T_c - T_k} \cdot \eta_{P1} \cdot \eta_{P2}$$



*Abb.10.10 – Ankopplung einer solar angetriebenen Wärme-
kraftmaschine mit einer Kompressionskältemaschine durch
mechanische Energie .*

10.7.3 Solarer COP des Gesamtsystems

Mit dem Wirkungsgrad des Solarkollektors:

$$\eta_{SK} = \eta_o - k \frac{T_g - T_u}{G_S}$$

wobei (η_o , k) die Kenndaten des Kollektors und T_u die Umgebungstemperatur bedeuten, wird der folgende solare COP erhalten:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{W-K, r} \cdot \eta_{SK}$$

$$= \frac{T_g - T_c}{T_g} \cdot \frac{T_k}{T_c - T_k} \eta_{P1} \cdot \eta_{P2} \left(\eta_o - k \frac{T_g - T_u}{G_S} \right)$$

In dieser Funktion sind zwei gegeneinander wirkende Faktoren vorhanden:

Einerseits nimmt der thermische COP mit steigender Temperatur T_g der Wärmequelle zu und andererseits fällt der Wirkungsgrad des Solarkollektors bei gegebenen η_o , k , T_u und G_S mit steigendem T_g ab. Daraus läßt sich schließen, daß es eine optimale Temperatur gibt, bei der das Gesamtsystem seinen maximalen COP erreicht.

Aus der Gleichung:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T_g} = 0$$

folgt die optimale Temperatur:

$$T_{g,\max} = (G_S \cdot \frac{\eta_o}{k} \cdot T_C + T_u \cdot T_C)^{1/2}$$

und damit der maximale solare COP:

$$\varepsilon_{s,\max} = \frac{(G_S \frac{\eta_o}{k} T_C + T_u T_C)^{1/2} - T_C}{(G_S \frac{\eta_o}{k} T_C + T_u T_C)^{1/2}} \frac{T_k}{T_C - T_k} \eta_{P1} \cdot \eta_{P2} \left[\eta_o^{-k} \frac{(G_S \frac{\eta_o}{k} T_C + T_u T_C)^{1/2} - T_u}{G_S} \right]$$

Für einen selektiv beschichteten Flachkollektor mit:

$$\eta_o = 0,8, \quad k = 4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

und für:

$$G_S = 800 \text{ W/m}^2, \quad T_u = 303 \text{ K } (30^\circ \text{C}), \quad T_k = 278 \text{ K } (5^\circ \text{C})$$

$$T_C = 313 \text{ K } (40^\circ \text{C}), \quad \eta_{P1} = 0,6, \quad \eta_{P2} = 0,6$$

folgt die optimale Temperatur

$$T_{g,\max} = 380 \text{ K } (107^\circ \text{C})$$

und der maximale solare COP:

$$\varepsilon_{s,\max} = 0,21$$

Eine Temperaturerhöhung des Solarkollektors über diesen Wert führt bei den genannten Bedingungen zur Verringerung des solaren COP. Eine Verbesserung dieses COP kann nur durch Verkleinerung der Differenz $T_c - T_k$, oder durch Erhöhung des Kollektorwirkungsgrades, die entweder bei höherer solarer Einstrahlung oder höherer Umgebungstemperatur erfolgt, erreicht werden.

10.8 Berechnung des COP einer solar angetriebenen Absorptionskältemaschine

10.8.1 Maximaler thermischer COP einer Absorptionskältemaschine

Der maximale thermische COP einer Absorptionsmaschine wird durch die Beziehung gegeben:

$$\varepsilon_A = \frac{T_g - T_c}{T_c} \cdot \frac{T_k}{T_c - T_k}$$

Wobei T_g die Temperatur des Generators, T_c die des Kondensators und T_k die des Verdampfers ist.

10.8.2 Realer thermischer COP einer Absorptionskältemaschine

Bei einer realen Absorptionsmaschine muß der Wirkungsgrad η_p des Kreisprozesses berücksichtigt werden. Es folgt also als realer thermischer COP:

$$\varepsilon_{A,r} = \varepsilon_A \cdot \eta_p = \frac{T_g - T_c}{T_g} \cdot \frac{T_k}{T_c - T_k} \cdot \eta_p$$

Für eine $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Maschine ist η_p von der Größenordnung 0,3 und für eine $\text{LiBr-H}_2\text{O}$ -Maschine nicht größer als 0,6 /96/.

10.8.3 Solarer COP des Systems: Solarkollektor-Absorptionskältemaschine

Der solare COP des Gesamtsystems ist das Verhältnis der Kälteleistung zur solaren Einstrahlung:

$$\varepsilon_s = \frac{Q_k}{G_s} = \varepsilon_{A,r} \eta_{SK} = \frac{T_g - T_c}{T_g} \frac{T_k}{T_c - T_k} \cdot \eta_p \left(\eta_o - k \frac{T_g - T_u}{G_s} \right)$$

Ähnlich dem System Solarkollektor-Wärmekraftmaschine-Kompressionskältemaschine, erreicht die solar angetriebene Absorptionskältemaschine den maximalen solaren COP bei:

$$T_{g,\max} = \left(G_s \frac{\eta_o}{k} T_c + T_u T_c \right)^{1/2}$$

Der maximale solare COP ist also:

$$\varepsilon_{s,\max} = \frac{\left(G_s \frac{\eta_o}{k} T_c + T_u T_c \right)^{1/2} - T_c}{\left(G_s \frac{\eta_o}{k} T_c + T_u T_c \right)^{1/2}} \frac{T_k}{T_c - T_k} \eta_p \left[\eta_o - k \frac{\left(G_s \frac{\eta_o}{k} T_c + T_u T_c \right)^{1/2} - T_u}{G_s} \right]$$

Für:

$$G_s = 800 \text{ W/m}^2, \quad \eta_o = 0,8, \quad k = 4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$$

$$T_u = 303 \text{ K} \quad (30^\circ \text{C}), \quad T_k = 278 \text{ K} \quad (5^\circ \text{C})$$

$$T_c = 313 \text{ K} \quad (40^\circ \text{C})$$

$$\eta_p = 0,6 \quad (\text{LiBr-H}_2\text{O})$$

$$\eta_p = 0,3 \quad (\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O})$$

ergeben sich die folgenden Werte:

$$T_{s,\max} = 380 \text{ K } (107 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

$$\epsilon_{s,\max} = 0,35 \text{ (LiBr-H}_2\text{O)}$$

$$\epsilon_{s,\max} = 0,17 \text{ (NH}_3\text{-H}_2\text{O)}$$

Der Wirkungsgrad des Wärmeübertragers im Generator wurde in den Rechnungen nicht berücksichtigt.

Die Verdampfertemperatur wurde gleich $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ angesetzt, damit die Luft aus dem zu klimatisierenden Raum auf etwa $11 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt werden kann, wenn sie am Verdampfer oder kalten Wärmetauscher vorbeigeführt wird.

10.9 Wichtige Begriffe

- (1) Das Adsorptiv ist das zu adsorbierende Gas
- (2) Der Diffusionskoeffizient D_{eff} ist eine komplexe Größe, die die verschiedenen Transportarten beinhaltet. Bei dem Sättigungsgrad $X = 0,5$ wird dieser Koeffizient mit $D_{\text{eff } 0,5}$ bezeichnet.
- (3) Mit Adsorpt wird der adsorbierte Stoff bezeichnet.
- (4) Die Luftwechselzahl gibt an, wie oft in der Stunde das Luftvolumen im Raum erneuert wird.
- (5) Ein kontinuierliches System ist ein System, bei dem Kälteerzeugung und Regenerieren gleichzeitig stattfindet.
- (6) Die Adsorptionsfront ist eine herausgegriffene Beladung C in der Zone, in der sich die Beladung in der Adsorbersäule räumlich ändert.

10.10 Verwendete Symbole

T_f : Temperatur der Luft am Ausgang der Kolonne

T_i : Temperatur der Luft am Eingang der Kolonne

$\Delta H_i(C_i)$: Integrale Adsorptionsenthalpie bei der Beladung C_i

$\Delta H_f(C_f)$: Integrale Adsorptionsenthalpie bei der Beladung C_f

C_i : Endbeladung

C_f : Anfangsbeladung

M_w : Molmasse des Wassers

P_i : Wasserdampfpartialdruck der Luft am Eingang der Kolonne

P_f : Wasserdampfpartialdruck der Luft am Ausgang der Kolonne

P_f^L : Partialdruck der trockenen Luft am Ausgang der Kolonne

P_i^L : Partialdruck der trockenen Luft am Eingang der Kolonne

$\bar{C}_P^L$: Molare Wärmekapazität der Luft

$\bar{C}_P^W$: Molare Wärmekapazität des Wasserdampfes

$\bar{C}_B^{Ad}$: Spezifische Wärmekapazität des Adsorbens.

g : Erdbeschleunigung

$\bar{r}_p$: Mittlerer Porendurchmesser

11. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ K. Unger: Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien.
Angewandte Chemie, Jahrg. 84 (1972) 8, S. 331-343

- /2/ Firma BASF-Ludwigshafen: Technische Mitteilungen

- /3/ F. Jokisch: Über den Stofftransport im hygroskopischen
Feuchtebereich Kapillarporöser Stoffe am Beispiel des
Wasserdampftransports im technischen Adsorbentien.
Dissertation an der Technischen Hochschule Darmstadt, 1975

- /4/ W. Kast: Adsorptive Trocknungsverfahren für Gase, in:
Adsorptionsverfahren bei der Gas- und Wasserreinigung,
Heft 404, S. 74, Haus der Technik, Vulkan-Verlag Essen

- /5/ H. Seewald: Technisch verfügbare Adsorbentien,
in: Adsorptionsverfahren bei der Gas- und Wasserreinigung,
Heft 404, S. 32, Haus der Technik, Vulkan-Verlag Essen

- /6/ Firma Kali-Chemie-Hannover: Technische Mitteilungen

- /7/ F. Pratsch: Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur
Dissertation an der Technischen Hochschule Aachen 1977
- /8/ W. Dengler und H. Blenke: Alterung technischer Adsorbentien. Verfahrenstechnik 8 (1974) 8, S. 239-245.
- /9/ W. Dengler und H. Blenke: Untersuchung des Einflusses der Alterung technischer Adsorbentien auf das Adsorptionsgleichgewicht und die Sorptionsgeschwindigkeit.
Chemie-Ingenieur-Technik Jahrg. 46 (1974) 6, S. 244-245.
- /10/ W. Dengler: Untersuchungen über die Kinetik der Adsorption von Wasserdampf an Einzelkörnern technischer Adsorbentien.
Dissertation an der Universität Stuttgart, 1971
- /11/ W. Dengler und W. Krückels: Diffusion von Wasserdampf in Einzelkörnern technischer Adsorbentien.
Chemie-Ingenieur-Technik Jahrg. 42 (1970) 20, S. 1258-1266
- /12/ H. Jüngten: Physikalisch-chemische und verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorptionsverfahren
in: Adsorptionsverfahren bei der Gas- und Wasserreinigung, Heft 404, S. 5-23, Haus der Technik, Vulkan-Verlag-Essen
- /13/ Y.H. Ma and Thing Yueh Lee: Sorption and Diffusion Properties of Naturel Zeolites.
In: Naturel Zeolites, Pergamon Press, London 1978, L.B. Sand and F.A. Mumpton, p. 373-383.
- /14/ K. Knoblauch, H. Jüngten und W. Peters: Adsorption in Wasser gelöster Substanzen an Adsorptionskoksen.
Chemie-Ingenieur-Technik Jahrg. 41 (1963) 14, S. 798-805.

- /15/ H.J. Uhlmann: Untersuchung der adiabaten Festbettadsorption am System Silicagel-Wasserdampf.
Dissertation an der Universität Stuttgart (1975)
- /16/ R.M. Barrer: The Diffusion and Sorption of Water in Zeolites-II. Intrinsic and self-Diffusion.
Journal of physics and chemistry of solid, Pergamon Press 1961 Vol. 21, P. 12-24
- /17/ A.P. Damaso: Über die Adsorption im isothermen Festbett am Beispiel der Systeme Wasser/Aktivtonerde und Tetrachlorkohlenstoff/Aktivtonerde.
Dissertation an der Technischen Hochschule Darmstadt, 1976.
- /18/ G. Tsytsyschwili: Zeolithe als Molekularsiebe
Ideen des exakten Wissens (1972) 7, S. 475-481
- /19/ Union-Carbid Düsseldorf: Technische Mitteilungen
- /20/ M.M. Dubinin: (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR/Chemical series) (1961) 7, S. 1183
- /21/ M.M. Dubinin: (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR/Chemical series) (1962) 5, S. 760
- /22/ R.M. Barrer: Molekularsiebe
Endeavour (1964) 23 S. 122-130
- /23/ J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli: Chimie-Physique des phénomènes de surface. Masson-Editeur Paris 1971, p. 365
- /24/ F. Schwochow und L. Puppe: Zeolithe-Herstellung, Struktur, Anwendung.
Angewandte Chemie Jahrg. 87 (1975) 18, S. 659-667.

- /25/ O.M. Dzhigit, A.V. Kiselev, K.N. Mikos and G.G. Muttik:
Heats of Adsorption of Water Vapour on X-Zeolites
Containing Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ Cations
Transactions of the Faraday Society (1971) 67, P. 458-467
- 26 D.H. Olson: A Reinvestigation of the Crystal Structure of
the Zeolite Hydrated NaX
Journal of Physical Chemistry 74 (1970) 14, P. 2758-2764
- 27 A.V. Kiselev, V.I. Lygin and R.V. Starodubtseva:
An Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption of
Methanol on Alkali Metal Forms of Zeolites
Russian Journal of Physical Chemistry 49 (1975) 2, P. 236-
238
- /28/ R.M. Barrer and G.C: The Relative Importance of Cations and
Anionic Framework in determining the energetics of Zeolitic
Water.
Journal of physics and chemistry of Solids (1959) 12,
S. 154-166.
- /29/ D.W. Breck: Zeolite Molecular Sieves.
John Wiley and Sons, New-York 1974, P. 648
- /30/ R.M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and
Molecular Sieves. Academic Press London, New York,
San Fransisco, P. 174
- /31/ O. Grubner, P. Jiru und M. Ralek: Molekularsiebe
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968
- 32 J. Völkl: Heat Conduction in Zeolite Beds.
Proceeding of the 7. International Heat Transfer Conference
München 1982

- /33/ L.I. Piguzova: Thermal stability of the structure of sorbents of the molecular sieve type
International Chemical Engineering 2 (1962) 2, S. 189-192
- /34/ M. Koebel and A. Aegerter: Die thermische Stabilität von Methanol und des ternären Systems Methanol-Lithiumbromid-Zinkbromid.
In: Klima + Kälteingenieur: Absorptionswärmepumpen Verlag C.F. Müller Karlsruhe, S. 50-52.
- /35/ M.M. Dubinin: Adsorption in Micropores.
Journal of Colloid and Interface Science (1967) 23, S. 487-499
- /36/ M.M. Dubinin, O. Kadec and A. Zukal: Adsorption Equilibria of Water on NaX Zeolite.
Collection of Czechoslovak chemical communications, (1966) 31 S. 406-414
- /37/ G. Cohen: Adsorption des hydrocarbures saturés à chaîne droite en phase vapeur sur tamis moléculaires synthétiques Thèses, Grenoble (1967).
- /38/ J.L. Ginoux, J.C. Lang and L. Bonnetain: Analytical Method Applying Polanyi's Theory to Adsorption on Synthetic Zeolites in Molecular Sieves, W.M. Meier and J.B. Wytterhoeven-Editors Advances in chemistry series 121 (Bericht der 3. Internationalen Tagung über Molekularsiebe in Zürich) S. 382-391
- /39/ J.L. Ginoux et L. bonnetain: Application d'une nouvelle équation des isothermes d'adsorption sur corps microporeux Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des Sciences/C Paris 272 (1971), S. 879

- /40/ V.M. Kisorov: A New Equation for the Adsorption Isotherm
Russian Journal of Physical Chemistry (1969) 43 S. 580-581
- /41/ M. Polanyi: Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten
Wärmesatzes.
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
(1914) 16, S. 1012-1017
- /42/ M. Polanyi: Theories of the Adsorption of Gases. A General
Survey and some Additional Remarks
Transaction of the Faraday Society (1932) 28, S. 316-333
- /43/ M. Polanyi: Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes
nichtflüchtiges Adsorbens.
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
(1916) 18, S. 55-80
- /44/ M.M. Dubinin: Porenstruktur von Adsorbentien und
Katalysatoren. Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin (1966) 1. Akademie-Verlag-Berlin.
- /45/ B.P. Bering, M.M. Dubinin and V.V. Serpinsky: Theorie of
Volume Filling for Vapor Adsorption.
Journal of Colloid and Interface science (1966) 21,
P. 378-393
- /46/ M.M. Dubinin: Description of Adsorption Equilibria of
Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and
Pressure in Molecular Sieve Zeolites-II p. 69-85,
Robert F. Gould Editor Advances in chemistry series 102
(Bericht der 2. Internationalen Tagung über Molekularsiebe
im Worcester Mass).

- /47/ M.M. Dubinin: Theory of the physical adsorption of gases and vapors and adsorption properties of adsorbents of various natures and porous structures
Academy of Sciences URSS. Bulletin of the Division of Chemical Sciences (1960), S. 1072-1078
- /48/ K.M. Nikolaev and M.M. Dubinin: A study of Adsorption isotherms of gases and vapors on active carbons over a wide interval of temperatures, including the critical region.
Academy of Sciences URSS. Bulletin of the division of chemical sciences (1958), S. 1124-1133.
- /49/ B. Rand: On the empirical nature of the Dubinin-Radushkevich equation of adsorption.
Journal of Colloid and Interface Science 56 (1976) 2, S. 337-346.
- /50/ H. Marsh, B. Rand: The Characterization of Microporous Carbons by Means of the Dubinin-Radushkevich Equation
Journal of Colloid and Interface Science 33 (1970), S. 101
- /51/ H. Marsh, B. Rand: The process of activation of carbons by gasification with CO_2 -I Carbons (1971) 9, p. 47-61
- /52/ W. Weibull: A statistical Distribution Function of wide applicability.
Journal of Applied Mechanics (1951) 18, S. 293-297.
- /53/ M.M. Dubinin, E.G. Zukovskaja, K.O. Murdmaja and E.F. Polstjanof Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR/Chemical series 1962 p. 2113
- /54/ B.P. Bering, M.M. Dubinin and V.V. Serpinsky
Doklady Akademii Nank SSSR 138 (1961), p. 1373

- /55/ J.W. Mac Bain and A.M. Bakr
Journal of American Chemical Society (1926) 48, S. 690
- /56/ Technische Mitteilungen der Fa. Bayer-Leverkusen
- /57/ P. Maier-Laxhuber: Sorptionswärmepumpen und Sorptionsspeicher mit dem Stoffpaar Zeolith-H₂O.
Dissertation an der Technischen Universität München 1983
- /58/ H.J. Leibundgut und R. Favre: Möglichkeiten der Kälteerzeugung durch Verwendung von Wärme bei Temperaturen unter 100 °C.
Temperatur-Technik 16 (1978) 6, S. 192-197
- /59/ A.L. Stolk: Sonnenenergie zum Antrieb von Kältemaschinen (niederl.). Koeltetechnik 73 (1980) 8 S. 167-171
- /60/ B. Gazinski, P. Cieslinski: Möglichkeiten zur Nutzung der Sonnenstrahlung in Kälteprozessen (poln.)
Chlodnictwo 15 (1980) 12, S. 7 - 11
- /61/ R. Agsten: Zur lokalen Kälteerzeugung aus Sonnenenergie Luft- und Kältetechnik (1983) 3, S. 95 - 101
- /62/ M. Duminil: Réflexions sur les filières de production du froid par voie solaire
Revue générale du Froid (1978) 7, p. 477 - 490
- /63/ G. Lampe, A. Pfeil
R. Schmittlutz und M. Tokarz: Lüftungs- und Klimaanlageanlagen in der Bauplanung, Bauverlag GmbH. Wiesbaden und Berlin 1974.
- /64/ T. Rakoczy: Entwicklungstendenzen der Luftdurchlässe bei Raumlufttechnischen Anlagen
Klima - Kälte - Heizung 5 (1980) Teil 6, S. 225

- /65/ P.J. Wilbur and C.E. Mitchel: Solar Absorption Air Conditioning Alternatives. Solar Energy (1975) 17, S. 193-199.
- /66/ E.H. Perry: The Theoretical Performance of the Lithium-Bromid-Water Intermittent Absorption Refrigeration Cycle. Solar Energy (1975) 17 S. 321 - 323.
- /67/ J. Flechon, f. Malchizaud, G. Godmel et K. Benhammou: Refrigerateur solaire. Kurzfassungen der Vorträge der 22. Internationalen Tagung der COMPLES in Freiburg 1983, S. 302
- /68/ I. shwarts and A. Shitzer: Solar Absorption System for Space Cooling & Heating. ASHRAE Journal (1977) Nov. S. 51-54.
- /69/ P. Worsoe - Schmidt: A Solar-Powered Solid-Absorption Refrigeration System. International Journal of Refrigeration 2 (1979) 2, S. 75-84.
- /70/ R. Lazzarin: Steady and Transient Behaviour of LiBr Absorption Chillers of Low Capacity. International Journal of Refrigeration 3 (1980) 4, S. 213 - 218
- /71/ M.A. Stanish and D.D. Perlmutter: Salt Hydrates as Absorbents in Heat Pump Cycles. Solar Energy (1981) 26, S. 333 - 339
- /72/ S. Alizadeh, F. Bahar and F. Geoola: Design and Optimisation of an Absorption Refrigeration System Operated by Solar Energy. Solar Energy (1979) 22, S. 149 - 154
- /73/ S. Alvares, R. Favre, H.J. Leibundgut und M.R. Bachmann: Messungen an einer periodisch arbeitenden Solarkälteanlage Klima-Kälte-Heizung 10 (1982) 9, S. 325 - 327

- 75/ M. Duminil: L'énergie solaire et la production du froid
Revue générale du froid (1978) 4, p. 227-231
- 76/ N.T. Dursunow und T.M. Maksudow: Die Entwicklung und
experimentelle Erforschung eines Haushalts-Heliokühlschranks.
Luft- und Kältetechnik (1983) 2, S. 85-87
- 76/ J.J. Guilleminot, F. Meunier et B. Mischler: Etude de
cycles intermittents à adsorption solide pour la
réfrigération solaire.
Revue de Physique Appliquée 15 (1980) , p. 441-452
- F. Meunier and B. Mischler: Solar Cooling Through Cycles
Using Microporous Solid Adsorbents.
Proceedings of the ISES Congress Atlanta 1979, p. 676-680
- 78/ F. Meunier, B. Mischler, J.J. Guilleminot and M.H. Simonot:
On the Use of a Zeolithe $13X-H_2O$ Intermittent Cycle for
the Application to Solar Climatization of Buildings.
Proceedings of the ISES Congress Atlanta 1979, p. 739-743
- 79/ D.I. Tschernev: Solar Energy Application Of Natural
Zeolites.
In: Naturel Zeolites, Pergamon Press, London 1978, L.B.
Sand and F.A. Mumpton, p. 479-485
- 80/ N. Khelifa, E. Lävemann, R. Hallermayer et R. Sizmann:
Réfrigération et climatisation solaire au moyen du gel de
silice et de la vapeur d'eau de l'air.
Revue Internationale d'Héliotechnique (COMPLES)
2ème Semestre (1983) S. 45-49.

- /81/ P.H. Grenier and M. Pons: Experimental And Theoretical Results On the Use of an Activated Carbon - CH_3OH Intermittent Cycle for the Application to a Solar Powered Ice Maker. Solar World Congress Perth 1 (1983), S. 500-506, Pergamon Press

- /82/ K. Hinotani, K. Kanatani, K. Matsumoto and M. Kume: Development of Solar Actuated Zeolite Refrigeration System. Solar World Congress Perth 1 (1983), S. 527-531, Pergamon Press

- /83/ P.H. Grenier, J.J. Guilleminot, M. Mester, F. Meunier and M. Pons: Experimental Results on a 12 m^3 Solar Powered Warehouse Using the Intermittent Zeolithe - Wather Cycle. Solar World Congress Perth 1 (1983), S. 353-357, Pergamon Press

- /84/ S. Tanaka and T. Waki: On the Integrated Solar Collector-Chiller Using the Intermittent Adsorption Cycle. Solar World Congress Perth 1 (1983), S. 651-655, Pergamon Press.

- /85/ N. Khelifa: Energiespeicherung in Zeolithen über Ad- und Desorptionsprozesse. Diplomarbeit, Sektion Physik, L.S. Prof. Sizmann, Ludwig-Maximilians-Universität München (1979).

- /86/ R. Sizmann, D. Jung et N. Khelifa: Le stockage de la chaleur à basse température par réactions thermochimiques. Revue Internationale d'Héliotechnique (COMPLES) 2ème Semestre 1981, p. 42-51

- /87/ D. Jung: Absorptive thermische Energiespeicherung Dissertation an der Universität München (1983).

- /88/ R.W. Peter: Der Radialstrom-Sonnenkollektor, ein
Hochtemperatur-Flachkollektor.
Tagungsbericht des 4. Internationalen Sonnenforums in
Berlin (1982), S. 302-309

- /89/ S. Ergun: Fluid flow through packed columns.
Chemical Engineering Progress 48 (1952), S. 89 - 100

- /90/ E. Lävemann: Konzeption einer Adsorptionsheizanlage unter
Verwendung trockener Zeolithe als Energieträger.
Diplomarbeit, L.S. (C) für Thermodynamik. Technische
Universität (1981).

- /91/ E. Rupprecht: Energiegewinnung und Irreversibilitäten bei
Adsorptionsprozessen. Diplomarbeit, Sektion Physik, L.S.
Prof. Sizmann Ludwig-Maximilians-Universität München (1982)

- /92/ Ruhl: Adsorption an Silicagel
in: Technik 4. Teil, Bandteil b, Springer-Verlag 1972, S.
148.

- /93/ VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang
VDI-Verlag Düsseldorf 1977

- /94/ N.B. Vargaftik: Tables on the Thermophysical Properties of
Liquids and Gases in Normal and Dissociated States.
Hemisphere Publ. CO Washington 1975.

- /95/ J. bernier: La pompe de chaleur.
Tome 1, p. 293, Pyc. Edition, Paris 1979

- /96/ M. Bäckstrom: Kältetechnik, S. 644, 647
G. Branch-Verlag Karlsruhe 1965.

Danksagung

All denjenigen, die Anteil am Zustandekommen der vorliegenden Arbeit hatten, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Insbesondere danke ich Herrn Professor Dr. R. Sizmann für das interessante Thema und die Betreuung der Arbeit, sowie für zahlreiche richtungsweisende Diskussionen. Sein starkes Interesse an der behandelten Materie war dem Fortgang der Untersuchungen sehr förderlich.

Lebenslauf

Geboren: am 21.8.1948 in Ksar Hellal (Tunesien)

Abitur: 1969 am College Sadiki in Tunis

Physikstudium: 1973 - 1980 an der Ludwig-Maximilians-Universität
München
1980 Abschluß als Diplom-Physiker

Beruf: Seit 1.3.1980 wissenschaftlicher Angestellter der
Sektion Physik der Universität München.

